

ANTINUKLEIERUNG VON POLYAMIDEN

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von


M. Eng. Benjamin Groos

aus Darmstadt

Referent:	Professor Dr. Matthias Rehahn
Korreferent:	Professor Dr. Markus Biesalski
Tag der Einreichung:	21. April 2017
Tag der mündlichen Prüfung:	19. Juni 2017

Darmstadt 2017

D 17



Diese Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Januar 2014 bis Januar 2017 am Fraunhofer LBF durchgeführt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Matthias Rehahn und Herrn Dr. Rudolf Pfaendner für die Möglichkeit der Bearbeitung eines äußerst interessanten Themas sowie die hervorragende Betreuung dieser Doktorarbeit.

Weiterhin danke ich meinen Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer LBF, insbesondere der Gruppe Additivierung, für die Unterstützung während meiner gesamten Promotionszeit und das tolle Arbeitsklima. Dabei danke ich vor allem Frau Dr. Elke Metzsch-Zilligen für den fachlichen Austausch, die zahlreichen Tipps und Anregungen sowie die Korrektur dieser Dissertation. Ebenso möchte ich Herrn Dr. Markus Mazurowski für seine Anleitung und Assistenz bei chemischen Arbeiten, seine ständige Hilfsbereitschaft und die feuchtfröhliche Exkursion nach Krakau danken. Christoph Schultheis danke ich für die Durchführung zahlreicher TGA/DSC-Messungen. Darüber hinaus möchte ich mich bei Julia-Maria Maaß für das Korrekturlesen bedanken. Zudem bedanke ich mich bei Hannah Quantrell für ihr außergewöhnliches Engagement während ihres Praktikums.

Der Firma AKRO-PLASTIC danke ich für die erstklassige Kooperation und die Finanzierung des Forschungsprojektes. Zu besonderem Dank verpflichtet bin ich Herrn Dr. Wehrmeister für die Ermöglichung dieser Zusammenarbeit, wertvolle wissenschaftliche Diskussionen und Anregungen sowie die kritische Durchsicht meiner Arbeit. Des Weiteren bedanke ich mich bei dem Analytik-Team der Firma AKRO-PLASTIC für die Unterstützung bei der Erstellung der polarisationsmikroskopischen Aufnahmen und die Bestimmung der Lösungsviskosität.

Herrn Dr. Frank Malz sei gedankt für die Durchführung von NMR-Messungen und die hilfreiche Unterstützung bei der Auswertung. Außerdem sei Herrn Karsten Rode für die Erstellung der Massenspektren sowie Frau Helena Mertyn für die GPC-Messungen gedankt.

Bei Herrn Dr. Tobias Schuster möchte ich mich ganz herzlich für die vielfältigen Ratschläge bei analytischen sowie privaten Fragestellungen, einen überdurchschnittlich hohen Kaffeekonsum und viele kulinarische Höhepunkte bedanken. Außerdem danke ich auch Christian Schmidt, Marcel Meub, Katja Utaloff, Nico Apel und Marco Marchegiani, die meine Promotionszeit durch vergnügliche Pausen und viele gemeinsame Unternehmungen für mich zu einem fantastischen Lebensabschnitt gemacht haben.

Großer Dank gilt auch meiner Familie und meiner Freundin Sabrina für die ständige Unterstützung, das entgegengebrachte Vertrauen und Motivation sowie unerschöpfliche Geduld und Nachsichtigkeit.

Teile dieser Arbeit wurden bereits in Form von Patentanmeldungen und Vorträgen veröffentlicht.

Patentanmeldungen:

DE102014225488 (A1) 10.12.2014

DE102015211632 (A1) 23.06.2015

DE102016225777 21.12.2016

Vorträge:

„Antinucleation of Polyamides“

9th International Conference on Modification, Degradation and Stabilization of Polymers (MoDeSt 2016), 04.-08. September 2016, Krakau, Polen

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
1 Einleitung	1
1.1 Polyamide	3
1.2 Kristallisationskinetik	7
1.2.1 Keimbildung	7
1.2.2 Keimwachstum	9
1.2.3 Zeitliche Entwicklung des Kristallisationsgrades	11
1.3 Kontrollierte Kristallisation von Polyamiden	15
1.3.1 Nukleierungsmittel	16
1.3.2 Antinukleierungsmittel	17
1.4 Zielsetzung	32
2 Ergebnisse und Diskussion	34
2.1 Mechanismen der Antinukleierung	36
2.1.1 Wechselwirkung von Antinukleierungsmitteln mit Polyamid 6	36
2.1.2 Abhängigkeit der Antinukleierungswirkung von der Struktur des Antinukleierungsmittels	49
2.1.3 Fazit zu den Mechanismen der Antinukleierung	58
2.2 Kristallisationskinetik antinukleierter Polyamid Compounds	60
2.2.1 Isotherme Kristallisation	60
2.2.2 Nicht-Isotherme Kristallisation	67
2.2.3 Polarisationsmikroskopische Analyse von Keimbildung und -wachstum unter isothermen Bedingungen	71
2.2.4 Fazit zur Kristallisationskinetik antinukleierter Polyamid Compounds	77
2.3 Steigerung der Antinukleierungseffizienz	79
2.3.1 Einfluss der Verfahrenstechnik auf die Antinukleierungseffizienz	79
2.3.2 Steigerung der Antinukleierungseffizienz durch Kombination von Antinukleierungsmechanismen	87
2.3.3 Fazit zur Steigerung der Antinukleierungseffizienz	94
2.4 Charakterisierung antinukleierter PA 6-Compounds	95
2.4.1 Kristallinität, Kristallmodifikationen und Schmelztemperaturen	95

2.4.2	Wasseraufnahme	100
2.4.3	Zugeigenschaften	102
2.4.4	Fazit der Charakterisierung antinukleierter PA 6-Compounds	104
3	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	106
4	Experimenteller Teil	111
4.1	Material	111
4.2	Probenherstellung	113
4.2.1	Aufreinigung von PA 6	113
4.2.2	Oxidation von Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit	113
4.2.3	Compoundierung	114
4.2.4	Spritzguss	116
4.2.5	Mikrotomie	117
4.3	Analytische Methoden	117
4.3.1	Thermogravimetrische Analyse	117
4.3.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	117
4.3.3	Lichtmikroskopie	119
4.3.4	Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate	121
4.3.5	Dynamisch-mechanische Thermo-Analyse	121
4.3.6	Bestimmung der Lösungsviskosität	122
4.3.7	Größenausschlusschromatographie	122
4.3.8	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie	123
4.3.9	Röntgenfluoreszenzanalyse	124
4.3.10	Matrixunterstützte Laser-Desorption/Ionisation mit Flugzeitmassenspektrometer-Detektion	124
4.3.11	Kernspinresonanzspektroskopie	124
4.4	Charakterisierung	125
4.4.1	Bestimmung der Zugeigenschaften	125
4.4.2	Bestimmung der Wasseraufnahme	125
	Anhang	126
	Literaturverzeichnis	127

Abkürzungsverzeichnis

a	[nm]	Lamellenbreite
b	[nm]	Lamellendicke
a^*, b^*, c^*	[nm]	Basisvektoren des Kristallgitters
A	[-]	Dobrev-Konstante
ANM	[-]	Antinukleierungsmittel
ATR	[-]	abgeschwächte Totalreflexion
B	[K ² ·mol ⁻²]	Dobrev-Parameter
C	[-]	Querschnittsform-Faktor
DMTA	[-]	dynamisch-mechanische Thermo-Analyse
DSC	[-]	dynamische Differenzkalorimetrie (engl. differential scanning calorimetry)
E	[MPa]	Elastizitätsmodul
f	[-]	Temperaturkorrekturfaktor
FTIR	[-]	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
g	[-]	Keimwachstumsrichtung
g^*	[-]	Kristallwachstumsrichtung
G	[μm·min ⁻¹]	Keimwachstumsrate
G_0	[μm·min ⁻¹]	Keimwachstumsrate ($U^*=0$, $K_g=0$)
ΔG	[J]	Änderung der Gibbs-Energie
ΔG_σ	[J]	Änderung der Gibbs-Oberflächenenergie
ΔG_c	[J]	Änderung der Gibbs-Kristallisationsenergie
GPC	[-]	Größenausschluss-Chromatographie
H	[J]	Enthalpie

ΔH	[J]	Änderung der Enthalpie
ΔH_m	[J]	Änderung der Schmelzenthalpie
ΔH_m^0	[J]	Änderung der Schmelzenthalpie des vollständig kristallinen Polymers
ΔH_{total}	[J]	Änderung der Gesamtenthalpie am Ende der isothermen Kristallisation
HDPE	[-]	Polyethylen hoher Dichte
I	[Keime· $\mu\text{m}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$]	Keimbildungsrate
I_0	[Keime· $\mu\text{m}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$]	Keimbildungsrate ($U^*=0$, $K_h=0$)
IR	[-]	Infrarot
IV	[dl·g ⁻¹]	intrinsische Viskosität
k_b	[J·K ⁻¹]	Boltzmann-Konstante
K_g	[K ² ·m ⁻³]	Keimbildungsexponent der Sekundärkristallisation
K_h	[K ² ·m ⁻³]	Keimbildungsexponent der Primärkristallisation
K	[min ⁻¹]	Avrami-Wachstumsraten-Konstante
K^*	[min ⁻¹]	Ozawa-Wachstumsraten-Konstante
l	[nm]	Faltungslänge
L	[nm]	Kristallbreite
L/D	[-]	Länge zu Durchmesser Verhältnis
LCP	[-]	flüssigkristallines Copolyesteramid
m	[-]	Ozawa-Exponent
\dot{m}	[g·h ⁻¹]	Durchsatz
M_d	[N·m]	Drehmoment
M_n	[g·mol ⁻¹]	Zahlenmittel der molaren Masse
M_w	[g·mol ⁻¹]	Gewichtsmittel der molaren Masse

MALDI	[-]	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MB	[-]	Masterbatch
MS	[-]	Massenspektrometrie
MVR	[cm ³ ·(10min) ⁻¹]	Schmelze-Volumenfließrate (engl. melt volume-flow rate)
m/z	[-]	Verhältnis von Masse zu Ladung
n	[-]	Avrami-Exponent
n _s	[min ⁻¹]	Schneckendrehzahl
N	[mm ⁻³]	mittlere Keimdichte
NMR	[-]	Kernspinresonanz (engl. nuclear magnetic resonance)
OP	[-]	organische Phosphorverbindung
P _{spez_mech}	[kWh·kg ⁻¹]	spezifischer mechanischer Energieeintrag
PA	[-]	Polyamid
PDI	[-]	Polydispersität
PET	[-]	Polyethylenterephthalat
PIPD	[-]	Poly(2,6-diimidazo-[4,5-b:40; 50-e]-pyridinylen-1,4 (2,5-dihydroxy)phenylen)
PMDA	[-]	Pyromellitsäuredianhydrid
PVP	[-]	Polyvinylpyrrolidon
dQ/dT	[mW]	Wärmestrom
r	[µm]	Sphärolithradius
r _m	[µm]	mittlerer Sphärolithradius
R	[J·(mol·K) ⁻¹]	universelle Gaskonstante
R ²	[-]	Bestimmtheitsmaß
RFA	[-]	Röntgenfluoreszenzanalyse
RI	[-]	Brechungsindex (engl. refractive index)

RV	[-]	relative Viskosität
S	[J·K ⁻¹]	Entropie
ΔS_m	[J·K ⁻¹]	Änderung der Schmelzentropie
t	[s]	Zeit
t_0	[min]	Zeit bei der die Kristallisation einsetzt
$t_{0,5}$	[min]	Zeit bis zum Erreichen einer relativen Kristallinität von 50 %
$(t_{0,5})^{-1}$	[min ⁻¹]	Kristallisationsrate
t_v	[s]	Verweilzeit
T	[°C]	Temperatur
T_c	[°C]	Kristallisationstemperatur
T_{efc}	[°C]	extrapolierte Endkristallisationstemperatur
T_{efm}	[°C]	extrapolierte Endschmelztemperatur
T_{eic}	[°C]	extrapolierte Anfangskristallisationstemperatur
T_g	[°C]	Glasübergangstemperatur
T_H	[°C]	Zylindertemperatur
T_{ic}	[°C]	Anfangskristallisationstemperatur
T_m	[°C]	Schmelztemperatur
T_m^0	[°C]	Gleichgewichtsschmelztemperatur
T_{pc}	[°C]	Peakkristallisationstemperatur
ΔT_{pc}	[°C]	Differenz zwischen T_{pc} von reinem PA 6 und T_{pc} von antinukleiertem PA 6-Compound
T_z	[°C]	Zersetzungstemperatur
T_∞	[°C]	Temperatur bei der die Kettenbeweglichkeit zum Erliegen kommt ($T_g - 30\text{ °C}$)
ΔT_p	[°C]	Unterkühlung ($T_m - T_{pc}$)

TFSI	[-]	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
TGA	[-]	thermogravimetrische Analyse
TMP	[-]	Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumbis-2,4,4-(trimethylpentyl)phosphinat
TOF	[-]	Flugzeitanalyse (engl. time of flight)
TPP	[-]	Triphenylphosphit
U^*	$[J \cdot mol^{-1}]$	Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion der Polymerkette zur Kristallwachstumsfront
UV	[-]	ultraviolett
V_c	[%]	relativer volumetrischer Kristallinitätsgrad
V_m	$[m^3 \cdot mol^{-1}]$	molares Volumen
V_{sph}	$[\mu m^3]$	mittleres Sphärolithvolumen
VZ	$[ml \cdot g^{-1}]$	Viskositätszahl
w_c	[%]	Kristallinität
WAXS	[-]	Weitwinkel-Röntgenstreuung
X_c	[%]	relativer gravimetrischer Kristallinitätsgrad
α, β, γ	[-]	Kristallmodifikationen des PA 6
$\alpha^*, \beta^*, \gamma^*$	$[^\circ]$	Bezeichnung der Winkel zwischen den Basisvektoren des Kristallgitters
χ	$[^\circ C \cdot min^{-1}]$	Kühlrate
δ	[ppm]	chemische Verschiebung
ε	[%]	Dehnung
ε_y	[%]	Streckdehnung
η	$[Pa \cdot s]$	Scherviskosität
η_0	$[Pa \cdot s]$	Nullviskosität

$\dot{\gamma}$	$[s^{-1}]$	Schergeschwindigkeit
ω	$[-]$	Verhältnis der Dicke der Lamelle zur Dicke des Keims
φ	$[-]$	Nukleierungsaktivität
$\phi_{\alpha}, \phi_{\gamma}$	$[\%]$	relativer Anteil der α - und der γ -Kristallmodifikationen
ρ	$[g \cdot cm^3]$	Dichte
ρ_c, ρ_a	$[g \cdot cm^3]$	Dichte der kristallinen, amorphen Phase
σ	$[MPa]$	Spannung
σ_y	$[MPa]$	Streckspannung
σ	$[J \cdot m^{-2}]$	Oberflächenenergie der Seitenfläche des Keims
σ_e	$[J \cdot m^{-2}]$	Oberflächenenergie der Endfläche des Keims
ϑ	$[-]$	Unterkühlungsfaktor

1 Einleitung

Seit den ersten Untersuchungen zur Polykondensation von Dicarbonsäuren mit Diaminen in den 30er Jahren durch *Carothers* schreiben die Polyamide eine kommerzielle Erfolgsgeschichte^[1]. Die Weltproduktion von Polyamid lag im Jahr 2015 bei über 7 Mio.t und alleine der Verbrauch an PA 6 und PA 66 nahm gegenüber 2013 um 4,7 % zu^[2]. Bis zum Jahr 2022 wird ein jährliches Umsatzwachstum von 3,1 % erwartet^[3]. Polyamide zeichnen sich vor allem durch hervorragende Festigkeit und Zähigkeit, hohe dynamische Belastbarkeit, hohe Abrieb- und Verschleißfestigkeit bei guten Gleiteigenschaften sowie gute bis sehr gute Schlagzähigkeit, sehr gute Beständigkeit gegen Chemikalien und hohe Wärmeformbeständigkeit aus^[4]. Als stärkste Absatzmärkte für Polyamide gelten die Herstellung von Fasern und Filamenten, z. B. für Unterbekleidung oder Damenstrümpfe, die Produktion von Folien und Verpackung sowie der Einsatz als technische Kunststoffe^[2,3]. Letztere werden insbesondere im Automobilsektor sowie der Elektro- und Elektronikindustrie eingesetzt.

Anwendungen im Motorraum eines Automobils, wie z. B. Ansaugstutzen, Kühlwasserkästen oder Ölwannen stellen hohe Anforderungen an die Wärmeformbeständigkeit, die Chemikalienresistenz und die Langzeiteigenschaften des Werkstoffs. Im Einsatz für elektronische Bauteile müssen eine ausreichende Flammwidrigkeit und mitunter eine kurzfristige Temperaturstabilität bis annähernd zur Schmelztemperatur gewährleistet sein^[5]. Diesen Ansprüchen können reine Polymere nicht gerecht werden. Daher treibt die steigende Nachfrage nach leistungsfähigeren und leichteren Materialien die Optimierung bewährter Compound-Rezepturen voran. Durch den Einsatz geeigneter Additive sowie Füll- und Verstärkungsstoffe können die Eigenschaften des Compounds maßgeschneidert optimiert werden. Beispielsweise können durch den Zusatz von Glasfasern zu Polyamiden die Wärmeformbeständigkeit gesteigert und mit Hilfe von UV- und Wärmestabilisatoren die Langzeiteigenschaften verbessert werden. Durch Additive können jedoch nicht nur die Gebrauchseigenschaften des Polymers optimiert, sondern auch die Verarbeitungseffizienz gesteigert werden. Die Verarbeitung wird vor allem durch die thermischen sowie die rheologischen Eigenschaften des Polymers beeinflusst. Durch den Einsatz von Gleitmitteln und Fließhilfen kann der Durchsatz von Extrudern gesteigert werden. Im Spritzguss kommen vornehmlich Entformungs- und Nukleierungsmittel zum Einsatz. Letztere begünstigen die Keimbildung und steigern die Kristallisationsrate. Die Zykluszeit im Spritzguss wird somit reduziert. Weiterhin werden durch die Ausbildung kleinerer Sphärolithe sowohl die mechanischen als auch die optischen Eigenschaften des Bauteils modifiziert.

Andererseits ist auch eine retardierte Kristallisation für viele Kunststoffverarbeitungsverfahren von Vorteil. Bei mittel bis schnell kristallisierenden Polymeren, wie z. B. den Polyamiden, liegt bei verarbeitungsrelevanten Abkühlgeschwindigkeiten nur wenig Zeit zwischen der flüssigen Schmelze und dem erstarrten Festkörper. Dies kann unter anderem zu Eigenspannungen im Bauteil oder zu einer unzureichenden Interdiffusion an der Grenzfläche zwischen zwei Polymerfließfronten führen. Durch den Einsatz von Antinukleierungsmitteln kann dieses Verarbeitungsfenster erweitert werden. Es bieten sich beispielsweise Anwendungsmöglichkeiten beim selektiven Lasersintern, in Gas- oder Wasserinnendruck Anwendungen sowie im Schaumspritzguss^[6,7]. Außerdem wird auch eine verbesserte Formabbildung im Spritzguss, besonders bei glasfaserverstärkten Bauteilen, erreicht und es ist ein positiver Einfluss auf die Schwindung und die Bindehaftfestigkeiten zu erwarten.

Nukleierungsmittel stehen schon seit über 30 Jahren im Fokus der Polymerforschung. Gleichwohl wurde die Antinukleierung, d. h. die Verzögerung und/oder Hemmung der Kristallisation, bisher nicht umfassend betrachtet. Deshalb widmet sich diese Dissertation der Antinukleierung von Polyamiden. Aufgrund der industriellen Relevanz^[2] liegt der Fokus auf den aliphatischen Polyamiden und speziell dem Polyamid 6. Um ein grundlegendes Verständnis für die Antinukleierung zu gewinnen, soll der Zusammenhang zwischen der Struktur von Antinukleierungsmitteln, ihrem Mechanismus und ihrer Wirkung auf die Kristallisationskinetik hergestellt werden. Abgeleitet aus den generierten Erkenntnissen werden dann Ansätze zur Steigerung der Antinukleierungseffizienz erarbeitet. Abschließend wird auch der Einfluss der Antinukleierungsmittel auf anwendungsrelevante Compouneigenschaften untersucht.

1.1 Polyamide

Viele Naturstoffe basieren auf Oligo- und Polypeptiden. Ihr gemeinsames Strukturmerkmal ist die Verknüpfung von Monomeren über Säureamidgruppen $-\text{CONH}-$ ^[4]. Technisch nutzbare thermoplastische Kunststoffe mit dem gleichen Strukturmerkmal bezeichnet man als Polyamide. Die spezifischen Eigenschaften eines Polyamids werden maßgeblich durch die Kohlenwasserstoffreste zwischen den Säureamidgruppen bestimmt. Man unterscheidet zwischen aliphatischen, aromatischen und gemischt aliphatisch-aromatischen Polyamiden. Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf aliphatische Polyamide, da diese Arbeit sich ausschließlich damit befasst.

In Abhängigkeit ihres chemischen Aufbaus werden aliphatische Polyamide in den Amino-carbonsäure-Typ (AB) und den Diamin-Dicarbonsäure-Typ (AA/BB) unterteilt ^[4]. Ersterer wird aus einem Monomer, in der Regel cyclischen Amiden (Lactamen), durch hydrolytische Polymerisation hergestellt. Die Umsetzung kann alternativ auch durch Polykondensation sowie anionische und kationische Polymerisation erfolgen. Dahingegen wird der AA/BB-Typ aus zwei Monomeren, je einem Diamin und einer Dicarbonsäure, meist durch thermische Polykondensation gebildet. Relevante Beispiele für Polyamide des AB-Typs und des AA/BB-Typs (Abbildung 1) sind Polyamid 6 (PA 6) aus ϵ -Caprolactam und Polyamid 66 (PA 66) aus 1,6-Hexamethyldiamin und Adipinsäure. Die bezeichnende Zahl des Polyamids gibt die Anzahl der Kohlenstoffatome des Monomers an, wobei bei Polyamiden des AA/BB-Typs die Anzahl der Kohlenstoffatome des Diamins zuerst genannt werden.

Neben der chemischen Struktur werden die Eigenschaften von Polyamiden vorwiegend durch den Ordnungszustand der Moleküle definiert ^[4]. PA 6 und PA 66 sind teilkristallin, d. h. ein Teil der Moleküle liegt geordnet in Form von Kristalliten und ein anderer Teil im Wesentlichen ungeordnet (amorph) vor. Der amorphe Anteil bedingt dabei die Wasseraufnahme, die Zähigkeit und die Dehnbarkeit. Die Härte, die Streckspannung, die Chemikalienbeständigkeit, die Kriechbeständigkeit und die Temperaturstabilität wiederum werden durch die kristallinen Bereiche begünstigt.

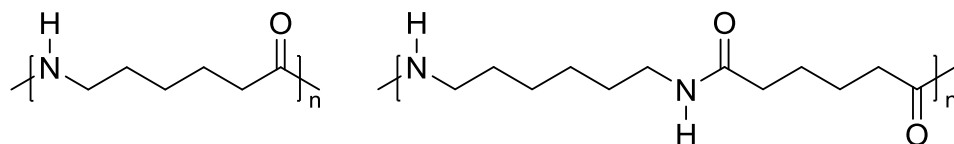


Abbildung 1: Wiederholungseinheiten von Polyamid 6 (links) und Polyamid 66 (rechts)

Die Kristallisation der Polyamide ist bestimmt durch die Fähigkeit der Amidgruppen, Wasserstoffbrücken zwischen dem Wasserstoffatom der NH-Gruppe und dem Sauerstoffatom der CO-Gruppe zu bilden^[4]. Die Bindungskraft zwischen Protonendonator und Protonenakzeptor ist größer als bei teilkristallinen Thermoplasten ohne Amidgruppen, da dort nur die schwächeren Van-der-Waals- oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen auftreten. Durch die Unordnung der Polymerketten findet in den amorphen Bereichen keine vollständige Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen statt. Wassermoleküle können sich an freie Amidgruppen anlagern und ermöglichen somit die Wasseraufnahme der Polyamide.

Eine Voraussetzung für die Entstehung von Kristallen ist eine geeignete Konformation der Polymerketten und somit eine regelmäßige Anordnung der Amidgruppen. Der Orientierungswechsel der Amidgruppen des PA 66 entlang der Molekülachse (Abbildung 1) ermöglicht eine vollständige Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen ohne Deformation des Moleküls bei gleicher Laufrichtung der Ketten^[4]. Bei PA 6 hätte die gleichläufige Anordnung der Polymerketten zur Folge, dass ohne Deformation der Kette zwischen jeder zweiten Amidgruppe keine Wasserstoffbrücken entstehen könnten. Diese Annahme konnte mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) während des Abkühlens aus der Schmelze widerlegt werden. Die Voraussetzung für eine Kristallbildung bei PA 6 ist folglich eine gegenläufige Anordnung der Ketten oder eine Deformation des Moleküls.

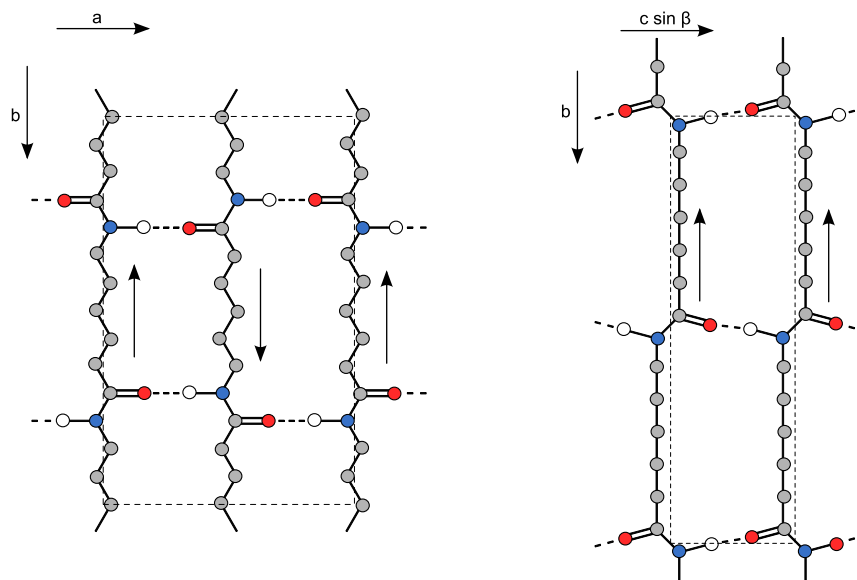


Abbildung 2: α -Modifikation nach Holmes et al.^[8] (links) und γ -Modifikation nach Arimoto et al.^[9] (rechts) von PA 6

Bedingt durch die unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten des Moleküls, bildet PA 6 verschiedene Kristallmodifikationen aus und ist somit polymorph. Als die häufigsten Kristallmodifikationen gelten die monokline α -Modifikation nach Brill^[10] und Holmes et al.^[8] und die monokline γ -Modifikation nach Arimoto et al.^[9].

In der α -Modifikation weisen die Moleküle durch die gegenläufige Anordnung in Schichten (Rostebenen) eine ebene Zickzack-Konformation auf (Abbildung 2). In der γ -Modifikation sind die Moleküle gleichläufig angeordnet. Eine vollständige Ausbildung von Wasserstoffbrücken wird durch Kinken erreicht. Diese entstehen durch 60°-Rotation der Amidgruppen um die Molekülachse. Neben der zuvor genannten Beschreibung der γ -Modifikation wurden von Vogelsong^[11], Bradbury et al.^[12] und Ota et al.^[13] weitere Beschreibungen propagiert. Weiterhin wurde durch Ziabicki^[14] die weniger perfekt gepackte, hexagonale β -Modifikation entdeckt. Die kristallinen Einheitszellen der angeführten Kristallmodifikationen sind in Tabelle 1 dokumentiert. Die monoklinen α - und γ -Modifikationen enthalten acht bzw. vier Monomereinheiten. In Abhängigkeit der Kristallisationsbedingungen bilden sich mehrere Kristallmodifikationen simultan aus^[4]. Mit zunehmendem Abkühlgradienten bilden sich neben der α - und γ -Modifikation auch metastabile Strukturen aus. Dazu gehören vor allem die amorphe Phase und die nematische γ -Modifikation.

Die Morphologie von Polyamid 6 ist durch die Ordnung und Distribution der Kristallite in einer Probe festgelegt^[4]. Die Strukturhierarchie ist in Abbildung 3 dargestellt. Bei der Formgebung aus gängigen Schmelzeverarbeitungsverfahren, wie z. B. der Extrusion und dem Spritzguss, bilden sich Lamellenkristalle. Diese plättchenförmigen Kristalle sind senkrecht zur Wachstumsrichtung von Polymerketten durchzogen. An der Oberfläche formen die Polymerketten Schlaufen und offene Kettenenden, aus denen sich die amorphe Phase zusammensetzt.

Tabelle 1: Einheitszellen der Kristallmodifikationen von PA 6^[8,9,11–14]

Modifikation	Gittertyp	Kanten [nm]			Winkel [°]		
		a*	b*	c*	α^*	β^*	γ^*
α	monoklin	0,956	1,724	0,801	90	67,5	90
γ	hexagonal	0,479	0,479	1,670	60	90	90
γ	monoklin	0,933	1,688	0,478	90	121	90
γ	orthorhombisch	0,482	0,782	1,670	90	90	90
γ	monoklin	0,935	0,481	1,660	90	90	120
β	hexagonal	0,480	-	0,860	60	90	90

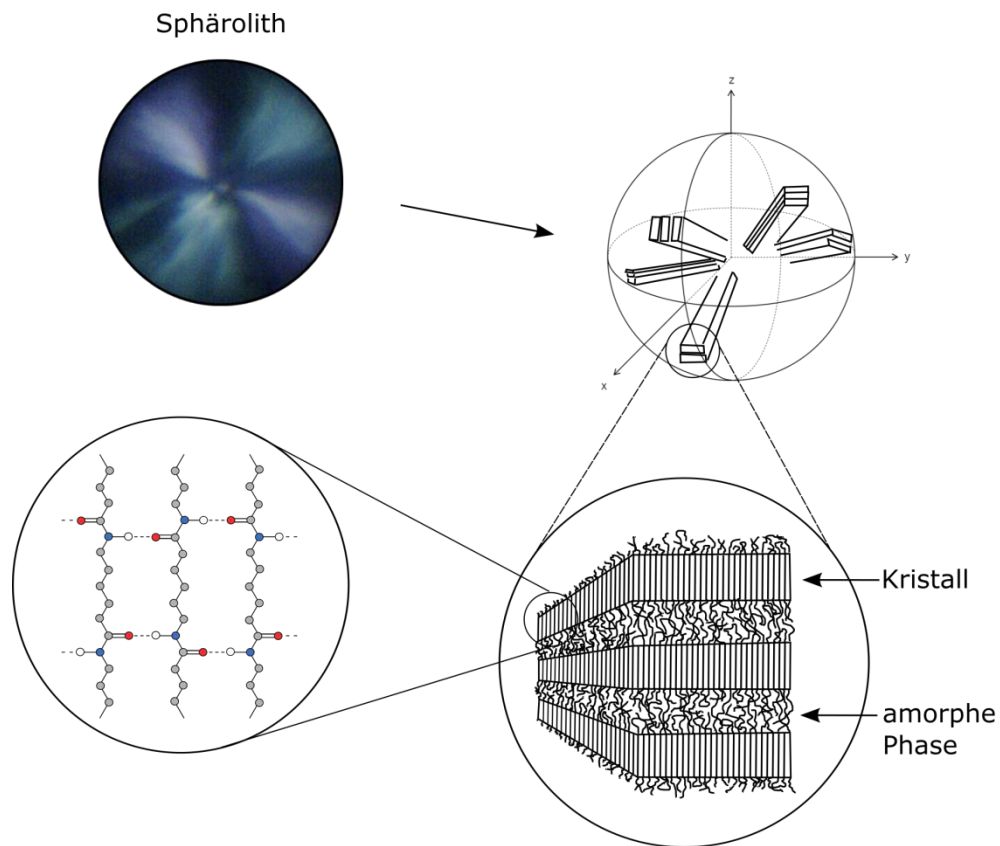


Abbildung 3: Strukturhierarchie in Polyamid 6 (Abbildung in Anlehnung an Bernland ^[15] mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. P. Smith)

Die lamellaren Strukturen wachsen radial vom Kristallisationskeim als Fibrillen unter Bildung von Verzweigungen. Die entstehende Überstruktur nennt sich Sphärolith. Einzelne Kristallite des Polyamid 6 sind kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Unterdrückt man die Kristallisation durch das Abkühlen einer Probe mit sehr großer Kühlrate, so können vorhandene Kristallite nicht zu Sphärolithen heranwachsen, sondern liegen ungeordnet vor. Da in diesem Fall keine Lichtbrechung stattfindet, ist der Kunststoff transparent. Sphärolithe bilden dahingegen eine Anisotropie, welche den Kunststoff opak erscheinen lässt. Diese Anisotropie erzeugt einen richtungsabhängigen Brechungsindex, welcher als Doppelbrechung mittels gekreuzter Polarisatoren im Lichtmikroskop sichtbar gemacht werden kann ^[16]. Die entstehende Auslöschungsfigur wird als „Malteserkreuz“ bezeichnet.

Mit zunehmender Anzahl der Sphärolithgrenzen pro Millimeter und somit mit abnehmendem Sphärolithdurchmesser nehmen bei gleicher Kristallinität der Elastizitätsmodul und die Streckspannung von trockenem Polyamid zu, während die Bruchdehnung abnimmt ^[17].

1.2 Kristallisationskinetik

Die Kristallisation von Polymeren beschreibt den Übergang von der Schmelze in den teilkristallinen Zustand^[4]. Dieser wird durch die Interaktion der Entropie S und der inneren Energie U des Systems definiert. Es existiert eine Vielzahl verschiedener Modelle zur Beschreibung der Kristallisationsmechanismen von Polymeren. Das klassische Modell nach Hoffman und Lauritzen^[18–23] basiert auf regulärer Kettenfaltung. Der Kristallisationsvorgang wird dabei in zwei prinzipielle Prozesse unterteilt, in die Keimbildung und das Keimwachstum^[24,25].

1.2.1 Keimbildung

Jeder Kristallisationsvorgang beginnt mit der Entstehung von Kristallisationskeimen. Dieser kann prinzipiell homogen (thermisch) oder heterogen (athermisch) sein^[25]. Die homogene Keimbildung wird durch spontane Anordnung von parallelen Kettensegmenten mittels Brownscher Molekularbewegungen und intermolekularen Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen bei Polyamiden, hervorgerufen. In der Schmelze, ebenso wie im amorphen Zustand, liegen die Makromoleküle statistisch verteilt in einer Knäuelform vor. In diesem Zustand erreichen sie ein Entropiemaximum. Bevor ein stabiler Keim entsteht, können sich zu jeder Zeit in der Schmelze lose Aggregate ausgerichteter Polymersegmente, sogenannte Embryonen, gruppieren. Erst wenn sich ausreichend Polymersegmente angelagert haben, entsteht ein stabiler Keim. Die kritische Keimgröße für Polyamide liegt bei 2 – 10 nm^[4]. Keime bilden sich nacheinander (sporadisch) und können in allen Raumrichtungen wachsen (primäre Keimbildung). Dieser Vorgang kann durch die Änderung der Gibbs-Energie ΔG beschrieben werden. Sie setzt sich aus der Änderung der Oberflächenenergie des Kristallits ΔG_σ und der Änderung der Kristallisationsenergie der amorphen Schmelze ΔG_c zusammen^[24,25].

$$\Delta G = \Delta G_\sigma - \Delta G_c, \quad (1)$$

wobei $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$, mit der Änderung der Enthalpie ΔH und der Änderung der Entropie ΔS ist. ΔG_σ ist immer positiv, während die ΔG_c bei Temperaturen T unterhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 negativ ist. Damit ein stabiler Keim entstehen kann, muss die freie Enthalpie zwischen dem Kristallit und der amorphen Schmelze null werden. Die Kristallisation eines Polymers findet also unter Abnahme der Entropie statt, da die Moleküle hierzu einen geordneten Zustand einnehmen müssen.

Die Abhängigkeit der Keimbildungsrate I von der Kristallisationstemperatur T_c kann nach Hoffman und Lauritzen wie folgt beschrieben werden ^[19,20]:

$$I = I_0 \cdot \exp\left[\frac{-U^*}{R \cdot (T_c - T_\infty)}\right] \cdot \exp\left[\frac{-K_h}{T_c \cdot (T_m^0 - T_c)^2 \cdot f^2}\right] \quad (2)$$

Hierbei ist I_0 eine Konstante für die Bedingungen: $U^* = 0$ und $K_h = 0$. U^* ist die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion der Polymerkette zur Kristallwachstumsfront, R die universelle Gaskonstante und T_∞ ist die Temperatur bei der die Kettenbeweglichkeit zum Erliegen kommt. Sie liegt 30 °C unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g . Der Temperaturkorrekturfaktor f entspricht: $2 \cdot T_c \cdot (T_c + T_m^0)^{-1}$. Der Keimbildungsexponent K_h der homogenen Keimbildung stellt die Energiebarriere zur Ausbildung eines kritischen Keims dar und ist wie folgt definiert:

$$K_h = \frac{2 \cdot C^2 \cdot \sigma^2 \cdot \sigma_e \cdot (T_m^0)^2}{k_b \cdot (\Delta H_m)^2} \quad (3)$$

Der Querschnittsform-Faktor C ist abhängig von der Form des Querschnitts der Kristallitsegmente. C nimmt für einen Kreisquerschnitt einen Wert von $2 \cdot \pi^{0.5}$ und für einen rechteckigen Querschnitt einen Wert von 4 an ^[20]. Weiterhin ist σ die Oberflächenenergie der Seitenflächen und σ_e die Oberflächenenergie der Endfläche des Keims, ΔH_m ist die Änderung der Schmelzenthalpie und k_b ist die Boltzmann-Konstante.

Dominiert durch den Keimbildungsanteil in Formel (2) nimmt die Keimbildungsrate I mit zunehmender Unterkühlung zu. Die Wahrscheinlichkeit der Ordnung der Ketten steigt mit sinkender Temperatur, weil das gleichermaßen abnehmende freie Volumen die Entstehung stabiler Keime durch intermolekulare Wechselwirkungen fördert. Andererseits ist die Kristallisation diffusionskontrolliert. Die Molekülbeweglichkeit nimmt mit fallender Temperatur ab und erschwert somit die Auflösung der Knäuelstruktur des Polymers. Damit weitere Kettenmoleküle an den Kristallit angelagert werden können, muss die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion der Polymerkette zur Kristallwachstumsfront U^* überwunden werden. Die Keimbildungsrate I durchläuft daher ein Maximum zwischen T_m^0 und T_g , bei welcher die Kettenbeweglichkeit zum Erliegen kommt.

Die vorangehend beschriebene homogene Keimbildung ist alleine durch die Übersättigung und die Unterkühlung der Schmelze, d.h. der Differenz aus Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 und Kristallisationstemperatur T_c , getrieben. Während der Schmelzeverarbeitung können große Scherraten auftreten, welche zusätzlich eine orientierungs-induzierte Keimbildung erzeugen ^[27]. Durch die Ausrichtung der Polymerketten wird die Anlagerung an den Kristallit begünstigt.

In ruhender Polyamidschmelze ist die homogene Keimbildung sehr selten^[4]. Es tritt hauptsächlich heterogene Keimbildung auf. Diese entsteht durch die Anlagerung von Kettensegmenten an fremde Grenzflächen. Heterogene Keime können Verunreinigungen, Gefäßwände oder Nukleierungsmittel sein. Die Anzahl der Keime pro cm^3 kann Werte zwischen 1 und 10^{12} annehmen^[24]. Da die Keime bereits in der amorphen Schmelze vorliegen, ist die Keimbildung simultan. Durch die vorhandene Oberfläche des Keims ist die auszubildende Kristalloberfläche kleiner und die Keimbildung dementsprechend sekundär oder tertiär. Damit sinkt die Energiebarriere zur Ausbildung eines kritischen Keims und die Keimbildung setzt schon bei einer geringeren Unterkühlung ein.

Weiterhin kommt es bei Polyamiden aufgrund ihrer Wasserstoffbrückenbindungen und der damit verbundenen geringen Diffusionsrate in der Schmelze zu einem Gedächtniseffekt^[4,26]. Dabei werden bei Temperaturen unterhalb T_m^0 und einer ungenügenden Temperzeit nicht alle Kristallite aufgeschmolzen. Diese stellen beim wiederholten Abkühlen aus der Schmelze heterogene Kristallisationskeime dar.

1.2.2 Keimwachstum

Das Keimwachstum geschieht durch Anlagerung von flexiblen Polymerketten unter Kettenfaltung an die Oberfläche vorhandener Kristallkeime^[24]. Abbildung 4 zeigt eine schematische Darstellung der Wachstumsfront einer Kristalllamelle.

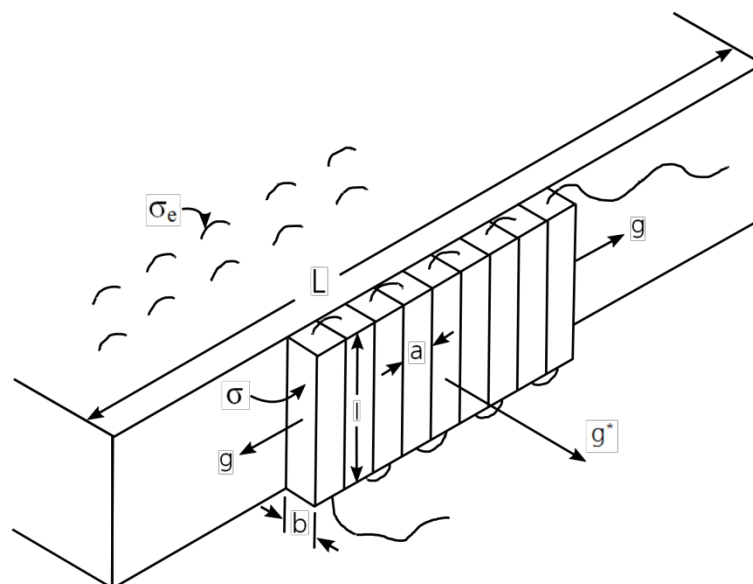


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Wachstumsfront einer Kristalllamelle. Ein Keim mit Kettenfaltungen der Länge l , der Dicke b und der Breite a , entsteht auf der Oberfläche eines vorhandenen Keims der Breite L und wächst in der Richtung g . Die Kristallwachstumsrichtung ist g^* , die Oberflächenenergie der Seitenflächen σ und die Oberflächenenergie der Endfläche σ_e .

Für Polymere mit vorrangig intermolekularen Abstoßungskräften, wie z.B. Polyethylen und Polyoxymethylen, ist die Faltungslänge und somit die Lamellenhöhe l abhängig von der Unterkühlung. Die Faltungslänge der Polyamide ist dagegen durch die Wasserstoffbrücken dirigiert. Eine Faltungslänge enthält, in Abhängigkeit des Polyamidtyps, zwischen 14 und 16 Wasserstoffbrücken und somit 3,5 und 4 Wiederholungseinheiten ^[28].

Beim Keimwachstum handelt es sich, wie bei der heterogenen Keimbildung, um eine Sekundärkeimbildung. Die Abhängigkeit der Keimwachstumsrate G von der Kristallisationstemperatur T_c kann also analog der Keimbildungsrate I ausgedrückt werden ^[20,29]:

$$G = G_0 \cdot \exp\left[\frac{-U^*}{R \cdot (T_c - T_\infty)}\right] \cdot \exp\left[\frac{-K_g}{T_c \cdot (T_m^0 - T_c) \cdot f}\right] \quad (4)$$

Hier ist G_0 eine Konstante für die Bedingungen: $U^* = 0$ und $K_g = 0$. Der Keimbildungsexponent K_g der heterogenen Keimbildung stellt die Energiebarriere zur Ausbildung eines kritischen Keims auf einer vorhandenen Keimoberfläche dar und setzt sich wie folgt zusammen:

$$K_g = \frac{\vartheta \cdot \sigma \cdot \sigma_e \cdot b \cdot T_m^0}{k_b \cdot \Delta H_m} \quad (5)$$

Der Keimbildungsexponent ist abhängig vom Unterkühlungsbereich ($T_m^0 - T_c$). Im Falle einer niedrigen oder hohen Unterkühlung (Regime I und III) nimmt der Faktor ϑ einen Wert von 4 an. Für mittlere Unterkühlungen (Regime II) beträgt der Parameter 2.

Durch die Brownsche Molekularbewegung an der Grenzfläche zwischen der Kristallwachstumsfront und der amorphen Schmelze können einzelne Polymerketten rückdiffundieren. Durch eine adäquate Unterkühlung wird dieser Vorgang verringert und die Keimwachstumsrate gesteigert. Die Keimwachstumsrate durchläuft daher ebenso wie die Keimbildungsrate ein Maximum zwischen der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 und der Glasübergangstemperatur T_g . Dieses Maximum wird für PA 6 bei ca. 140 °C erreicht ^[4].

1.2.3 Zeitliche Entwicklung des Kristallisationsgrades

Der Kristallisationsprozess setzt sich aus der Primärkristallisation und der Sekundärkristallisation zusammen. Während der primären Kristallisation von Polyamiden wachsen nach der Keimbildung die Lamellen zu Sphärolithen und füllen dabei makroskopisch das Schmelzevolumen aus. Das hierdurch erstarrte Polymer ist jedoch nur teilkristallin. Durch Umlagerungsprozesse können während der Sekundärkristallisation das Kristallgitter energetisch optimiert und die Lamellen verdickt werden. Übliche Schmelzeverarbeitungsprozesse werden vor allem durch die Primärkristallisation beeinflusst. Die Sekundärkristallisation wird auch als Nachkristallisation bezeichnet, da sich der Prozess je nach Polymer und Lagebedingungen sogar über Jahre hinziehen kann. Bei der Primärkristallisation muss zwischen der Kristallisation bei konstanter Temperatur, der isothermen Kristallisation, und der Kristallisation bei konstanter Kühlrate, der nicht-isothermen Kristallisation, unterschieden werden. Häufig stellen Verarbeitungsprozesse eine Mischung aus beidem dar. Zur anwendungsspezifischen Auswahl geeigneter Polymere und der Optimierung der Verarbeitung ist die Kenntnis der Kinetik der Primärkristallisation unerlässlich. Außerdem können aus geeigneten Modellen zur Beschreibung der Kristallisationskinetik Ableitungen auf die physikalischen Mechanismen der Kristallisation getroffen werden.

1.2.3.1 Isotherme Kristallisation

Der zeitliche Verlauf der isothermen Kristallisation wird durch den relativen volumetrischen Kristallinitätsgrad V_c beschrieben ^[30]:

$$V_c = \frac{X_c}{X_c + \left(\frac{\rho_c}{\rho_a}\right) \cdot (1 - X_c)} \quad (6)$$

Dabei sind ρ_c und ρ_a die Dichte der kristallinen bzw. der amorphen Phase. Diese betragen für PA 6 $1,235 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und $1,084 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ^[4]. Der relative gravimetrische Kristallinitätsgrad X_c kann wie folgt berechnet werden:

$$X_c = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{\text{total}}} \quad (7)$$

wobei $\Delta H(t)$ die Änderung der Enthalpie als Funktion der Zeit ist und ΔH_{total} die Gesamtenthalpie am Ende der isothermen Kristallisation. Der Kristallinitätsgrad in Abhängigkeit der Zeit kann durch Kalorimetrie, Dilatometrie, Weitwinkel-Röntgenstreuung, Infrarotspektroskopie, Kernspinresonanzspektroskopie und Lichtmikroskopie mit polarisiertem Licht bestimmt werden. Die unterschiedlichen Messmethoden erzeugen jedoch uneinheitliche Absolutwerte ^[24,25]. Die heutzutage gebräuchlichste Methode ist die Kalorimetrie.

Trägt man V_c über der Zeit auf, so ergibt sich eine S-Funktion. Das Abflachen der Kurve ab ca. 90 % relativer Kristallinität wird durch das Zusammenstoßen der Sphärolithe in der späten Phase des Kristallwachstums hervorgerufen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird für die isotherme Kristallisation häufig als Zeit bis zum Erreichen einer relativen Kristallinität von 50 % $t_{0,5}$ beschrieben^[31]. Allerdings beinhaltet diese Kenngröße keine Informationen zur Beurteilung der Keimbildung und des Keimwachstums.

Die Analyse der Kristallisationskinetik unter isothermen Bedingungen wird in der Regel unter Verwendung der Avrami-Gleichung durchgeführt^[31]. Eine Alternative stellt die Sestak-Berggren-Gleichung dar^[32,33]. Die Avrami-Gleichung lautet nach der von Lorenzo et al. vorgeschlagenen Berücksichtigung des volumetrischen Kristallinitätsgrades V_c ^[30,34–36]:

$$V_c(t) = 1 - \exp(-K \cdot t^n) \quad (8)$$

Die Avrami-Wachstumsraten-Konstante K hängt von der Keimbildungsrate und der Keimwachstumsrate gleichermaßen ab und der Avrami-Exponent n enthält Informationen über die Keimbildungsart und die Dimension des Keimwachstums. Die Werte des Avrami-Exponenten für verschiedene Keimbildungs- und Keimwachstumsarten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Werte des Avrami-Exponenten n für verschiedene Keimbildungs- und Keimwachstumsarten^[25]

Dimension des Keimwachstums	Homogene Keimbildung		Heterogene Keimbildung	
	linear	diffusionskontrolliert	linear	diffusionskontrolliert
1	2	1,5	1	0,5
2	3	2	2	1
3	4	2,5	3	1,5

1.2.3.2 Nicht-Isotherme Kristallisation

Zur Analyse der nicht-isothermen Kinetik wird der relative volumetrische Kristallinitätsgrad V_c analog der Analyse der isothermen Kinetik, aber in Abhängigkeit der Temperatur T bestimmt. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird für die nicht-isotherme Kristallisation meist als Peakkristallisationstemperatur T_{pc} beschrieben^[31]. Diese Kenngröße beinhaltet genauso wie $t_{0,5}$ keine Informationen zur Beurteilung der Keimbildung und des Keimwachstums. Die Analyse der isothermen Kristallisationskinetik befindet sich noch im Entwicklungsstadium^[31]. Einen guten Zusammenfassung der relevantesten Ansätze beschreiben Di Lorenzo et al.^[37].

Die meisten Ansätze basieren auf der Avrami-Gleichung, wobei die am häufigsten verwendete Methode die von Ozawa ist. Er modifizierte die Avrami-Gleichung unter Berücksichtigung einer konstanten Kühlrate χ . Nach Ozawa kann die relative volumetrische Kristallinität V_c in Abhängigkeit von T nach folgender Gleichung berechnet werden^[38]:

$$V_c(T) = 1 - \exp\left(\frac{-K^*(T)}{\chi^m}\right) . \quad (9)$$

Die Gesamtkristallisationsgeschwindigkeit wird durch die Ozawa-Wachstumsraten-Konstante K^* beschrieben und der Ozawa-Exponent m entspricht dem Avrami-Exponent n, kann jedoch auf Grund der veränderten thermischen Randbedingungen nicht die gleichen physikalischen Zusammenhänge beschreiben. Die linearisierte Form ergibt sich dann als:

$$\log[-\ln[1 - V_c(T)]] = \log(K^*(T)) - m \cdot \log(\chi) . \quad (10)$$

Trägt man den linken Term der Gleichung gegen den Logarithmus der Kühlrate χ auf, so erhält man die Ozawa-Darstellung, wie aus eigenen Daten ermittelt, gemäß Abbildung 5.

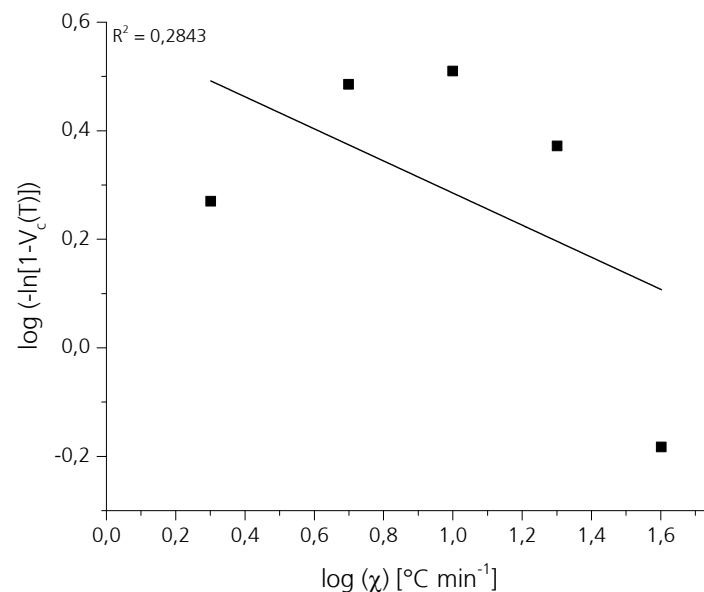


Abbildung 5: Ozawa Darstellung der nicht-isothermen Kristallisation von PA 6 bei einer Temperatur von 200 °C

Durch lineare Anpassung der Kurve können K^* als Achsenabschnitt und m als Steigung bestimmt werden. Die Ozawa-Theorie setzt einen linearen Zusammenhang voraus. Dieser kann für PA 6 nicht festgestellt werden (Abbildung 5) ^[39–44].

Andere Ansätze wie die von Ziabicki ^[45] und Nakamura ^[46] sind nicht in der Lage, die nicht-isotherme Kristallisation vollständig zu beschreiben ^[37]. Liu et al. ^[47] ermöglichen durch geschickte Kombination der Avrami- und der Ozawa-Gleichung die Bestimmung von n unter nicht-isothermen Bedingungen. Dazu muss allerdings der Ozawa-Exponent m bekannt sein.

Dobreva et al. ^[48,49] schlugen eine einfache Methode vor, um die Nukleierungsaktivität einer Fremdschmelze in einer Polymerschmelze zu berechnen. Die Nukleierungsaktivität ϕ ist ein Faktor, um den die dreidimensionale Keimbildungsarbeit in Anwesenheit einer Fremdschmelze abnimmt. Wenn die Fremdschmelze nukleierend wirkt, so nähert sich ϕ null, während für inerte Partikel ϕ eins beträgt.

Für die homogene Keimbildung nahe der Schmelztemperatur kann die Kühlrate wie folgt ausgedrückt werden:

$$\log \chi = A - \frac{B}{2,3 \cdot \Delta T_p^2} , \quad (11)$$

und für den heterogenen Fall:

$$\log \chi = A - \frac{B^*}{2,3 \cdot \Delta T_p^2} . \quad (12)$$

Dabei ist χ die Kühlrate, A eine Konstante und ΔT_p ist die Unterkühlung ($\Delta T_p = T_m - T_{pc}$). Der Dobreva-Parameter B wurde wie folgt definiert:

$$B = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot \sigma_e \cdot V_m^2}{3 \cdot k_b \cdot T_m \cdot \Delta S_m^2 \cdot n} . \quad (13)$$

Hier ist σ die Oberflächenenergie der Seitenflächen und σ_e die Oberflächenenergie der Endfläche des Keims, V_m ist das molare Volumen der zu kristallisierenden Substanz, n der Avrami-Exponent, ΔS_m ist die Änderung der Schmelzentropie, und k_b ist die Boltzmann-Konstante.

Die Nukleierungsaktivität ϕ setzt sich wie folgt zusammen:

$$\phi = \frac{B^*}{B} . \quad (14)$$

1.3 Kontrollierte Kristallisation von Polyamiden

Die Kristallisation von Polymeren kann durch verschiedene Faktoren, wie den molekularen Aufbau des Polymers, die Verarbeitung und die Zugabe von Additiven beeinflusst werden. Für ein grundsätzliches Verständnis der Antinukleierung müssen diese Faktoren betrachtet werden.

Da die Moleküle einen geordneten Zustand einnehmen müssen, findet die Kristallisation eines Polymers nur unter Abnahme der Entropie statt. Um diesen geordneten Zustand zu erreichen, müssen sich die Polymerketten parallel zueinander ausrichten und funktionelle Gruppen sich regelmäßig anordnen. Daher wird die Kristallisationsfähigkeit eines Polymers maßgeblich durch seine Konstitution und Konfiguration sowie die molare Masse und deren Verteilung vorgegeben. Folgende Bedingungen begünstigen die Kristallisation ^[4,24,50]:

- symmetrische Polymerketten
- wenige / kleine oder keine Verzweigungen / Seitenketten / sperrige Kettenglieder
- Flexibilität und Beweglichkeit der Polymerketten
- starke intermolekulare Kräfte, z. B. Wasserstoffbrücken bei Polyamiden
- eine niedrige molare Masse

Zur Synthese von amorphen Polyamiden werden daher sperrige Kettenglieder, wie z. B. Isophthalsäure im Falle von PA 6I, in die Polymerkette eingebaut. Sie verringern die Kristallisationsrate durch eine geringere Flexibilität der Polymerkette und durch Störung der Wasserstoffbrückenbindungen. Durch die fehlende Ausbildung von lichtbrechenden Sphärolithen sind diese Polyamide dann transluzent. Bedingt durch die Fähigkeit von Polyamiden Wasser in der amorphen Phase einzulagern, wird die Kristallisationsgeschwindigkeit auch durch den Wassergehalt des Polymers beeinflusst. Durch die erhöhte Beweglichkeit der Polymerketten in Anwesenheit des Wassers wird die Keimwachstumsrate erhöht ^[4]. Zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens muss daher ein konstanter Wassergehalt gewährleistet sein.

Wie in Kapitel 1.2 beschrieben ist die Kinetik der Primärkristallisation von Polyamiden mit bestimmtem Molekulargewicht von der Unterkühlung bzw. der Kühlrate abhängig. Die Kristallisation kann daher in großem Maße durch die thermischen Bedingungen während der Schmelzverarbeitung beeinflusst werden. Diese Bedingungen können beispielsweise die Schmelztemperatur, die Haltezeit in der Schmelze, die Abkühltemperatur und die Wanddicke des Formteils sein ^[4]. Der Wahl der Prozessparameter sind in den meisten Fällen jedoch Grenzen gesetzt. Je nach Zielsetzung kann die Kristallisationskinetik eines definierten Polyamidtyps durch die Zugabe von kleinen Mengen eines Additivs gesteuert werden. Diese Additive kann man unterteilen in Nukleierungsmittel und Antinukleierungsmittel.

1.3.1 Nukleierungsmittel

Durch den Zusatz von Nukleierungsmitteln kann die Kristallisationsgeschwindigkeit gesteigert werden^[51]. Nukleierungsmittel sind im Allgemeinen Fremdkeime, welche die heterogene Keimbildung begünstigen und somit die Kristallisation bei höheren Temperaturen induzieren. Durch eine Herabsetzung der Oberflächenenergie ΔG_o steigern sie die Anzahl der wachsenden Sphärolithe. Die Keimwachstumsrate wird dabei nicht signifikant beeinflusst. Durch die Erzeugung konstant kleiner Sphärolithgrößen werden eine gleichmäßige Kristallisation und unter anderem eine gesteigerte Streckspannung erzielt.

Effektive Nukleierungsmittel^[52–55]:

- enthalten eine polare Gruppe und einen organischen Rest,
- sind oder werden unlöslich im Polymer,
- besitzen eine gute epitaktische Verträglichkeit mit dem Polymer,
- sind gut dispergierbar im Polymer
- und können bei chemischen Reaktionen mit dem Polymer in situ entstehen.

Die Effektivität des Nukleierungsmittels hängt weiterhin von der Keimwachstumsrate des Polymers ab^[51]. Die besten Ergebnisse werden erzielt, wenn das Polymer eine mittlere Keimwachstumsrate, wie beispielsweise PA 6, aufweist.

Nukleierungsmittel unterscheiden sich entsprechend ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften. Neben Verunreinigungen durch beispielsweise Katalysatorreste können anorganische sowie organische Verbindungen als Nukleierungsmittel wirken. Auch fremde Polymerkristalle werden für diesen Zweck eingesetzt.

Anorganische Nukleierungsmittel für Polyamide sind Ruß^[4], Kohlenstoffnanoröhren^[40,56–61], Graphit^[4], Molybdändisulfid^[50], Eisensulfid^[50], Quarz^[4], Titandioxid^[4,50], Kieselsäure^[50], Halloysit^[42,62] und Schichtsilikate wie z. B. Montmorillonit^[63–69], Kaolin^[70] und Talkum^[70,71]. Auch Erdalkalihalogenuide wie Calciumfluorid können eine nukleierende Wirkung zeigen^[72]. Sie sind, ebenso wie bestimmte Metallsalze organischer Säuren, bereits kristallin bei den Kristallisationstemperaturen der Polyamide. Geeignete Metallsalze organischer Säuren sind Lithium-, Magnesium-, Calcium- und Zinksalze der Stearin-, Adipin- oder Benzoesäure^[73,74], aber auch Bleiphosphat^[75], Calciumphenylphosphinat^[4], Natriumphenylphosphinat^[50] sowie Zinkphenylphosphinat und Zinkphenylphosphonat^[50,76]. Durch die gute epitaktische Verträglichkeit der zuvor genannten teilchenförmigen Nukleierungsmittel mit dem Polymer wird die Sekundärkeimbildung an der Oberfläche des Nukleierungsmittels begünstigt.

Der Mechanismus oligomerer und polymerer organischer Nukleierungsmittel ist nicht vollständig geklärt^[4]. Es wird vermutet, dass die Ausrichtung der Ketten des Matrixpolymers durch Wechselwirkungen mit dem organischen Matrixmolekül begünstigt wird. Beispiele für oligomere und polymere Nukleierungsmittel zum Einsatz in Polyamiden sind Poly(4,4-diphenylsulfontereophthalamid)^[77], Poly(vinylidenfluorid)^[78], maleinsäureanhydridmodifiziertes Ethylvinylacetat^[81], di- bis tetrameres Caprolactam^[4] und basierend auf 1,4-Cyclohexan-Bisharnstoff^[79] oder Methylendi(phenylisocyanat) (MDI)^[80]. Auch höher schmelzende Polymere wirken auf niedriger schmelzende Polymere nukleierend. Für PA 6 können beispielsweise PET^[50], PA 66^[50] und PA 46^[82] verwendet werden. Im kommerziellen Einsatz für Polyamide findet man vor allem das BRÜGGOLEN® P22 der Firma BrüggemannChemical, bei dem es sich um ein PA 22 handelt.

1.3.2 Antinukleierungsmittel

Um die Kristallisationsgeschwindigkeit zu reduzieren, müssen Additive eingesetzt werden, welche die Keimbildung und/oder das Keimwachstum hemmen. Der Begriff Antinukleierungsmittel ist fachlich nicht korrekt, zumal damit nur ein Additiv zur Hemmung der Keimbildung definiert wäre. Auf Grund der Analogie zu den Nukleierungsmitteln wird der Begriff Antinukleierungsmittel ungeachtet dessen fortan als Oberbegriff für alle Additive verwendet, welche die Kristallisationsgeschwindigkeit reduzieren. Bisher ist die Antinukleierung von Polymeren nicht umfassend untersucht worden, sondern es existieren nur punktuelle Ansätze. Zum besseren Verständnis der Wechselwirkungen zwischen den sogenannten Antinukleierungsmitteln und PA 6 wird der Stand der Forschung betrachtet.

Substanzen, welche eine antinukleierende Wirkung in PA 6 erzeugen, können in die folgenden Klassen eingeteilt werden:

- Kettenverlängerer
- Metallhalogenide und / oder ionische Flüssigkeiten
- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
- Polymere Verbindungen mit polaren Gruppen

1.3.2.1 Kettenverlängerer

Eine Möglichkeit zur Reduktion der Kristallisationsgeschwindigkeit von Polyamiden ist die Einschränkung der Kettenbeweglichkeit durch eine Steigerung der molaren Masse und/oder Einbringung von Verzweigungen. Dies kann durch die reaktive Extrusion des Polymers mit monomeren oder oligomeren Kettenverlängerern erreicht werden. Außerdem können auch sekundäre Antioxidantien das Molekulargewicht des Polymers erhöhen.

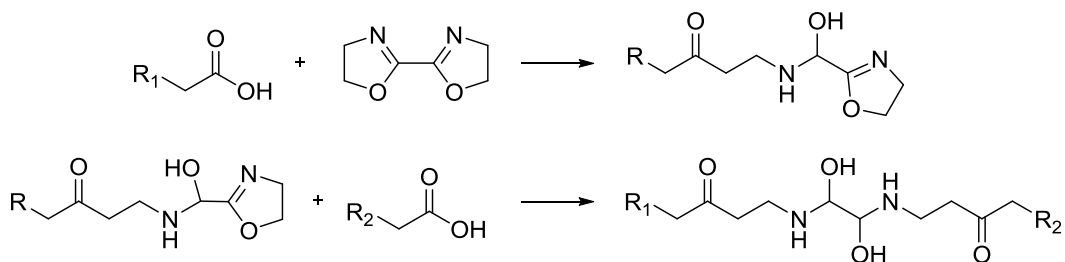


Abbildung 6: Mechanismus der Kettenverlängerung von PA 6 durch Bisoxazolin ^[83]

Man unterscheidet zwischen bifunktionalen Kettenverlängerern, welche eine lineare Kettenverlängerung erzeugen, und multifunktionalen Kettenverlängerern, welche eine Verzweigung der Ketten bewirken. In Polyamiden werden vor allem Oxazoline und Isocyanate, Caprolactame, Epoxide, cyclische Anhydride, Phosphite und Phosphonite sowie Carbodiimide als reaktionsfähige Verbindungen eingesetzt ^[84,85].

Lu et al. ^[83] untersuchten die kettenverlängernde Wirkung von Bisoxazolin in PA 6. Neben der Steigerung der molaren Masse von 25 860 g·mol⁻¹ auf 32 840 g·mol⁻¹ durch den in Abbildung 6 dargestellten Mechanismus berichteten sie von einer Verringerung der Kristallisationstemperatur und der Kristallinität um 2,8 °C bzw. 6,5 % bei einer Konzentration des Kettenverlängerers von 1,16 Gew.-%. Als Begründung für die Behinderung der Kristallisation nannten sie neben der Erhöhung der molaren Masse vor allem den Einbau der Ester-Amidgruppe in die Polymerkette.

Ebenso wurde durch die Kettenverlängerung mit Carbonylbiscaprolactam die Kristallisationsrate beeinflusst ^[86]. Bei einer Einsatzmenge von 0,4 Gew.-% stieg die Viskosität bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ von 250 Pa·s auf 400 Pa·s, während die Kristallisationstemperatur um 5 °C sank. Im Gegensatz zu dem Bisoxazolin reagiert das Biscaprolactam nicht mit der Säureendgruppe des PA 6 sondern mit der Aminoendgruppe, wie in Abbildung 7 dargestellt.

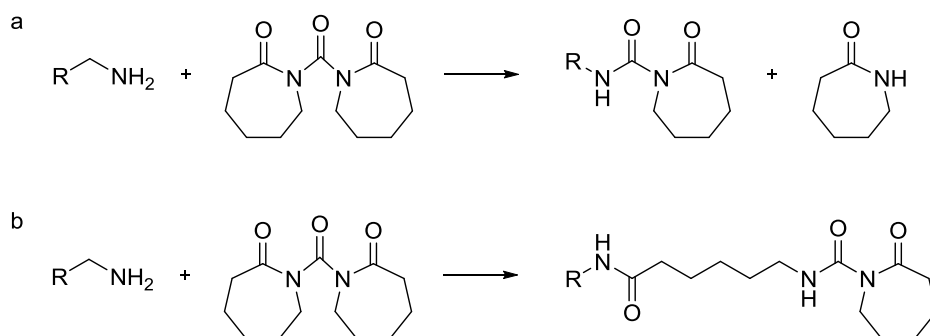


Abbildung 7: Mechanismen der Kettenverlängerung von PA 6 durch Carbonylbiscaprolactam ^[86]

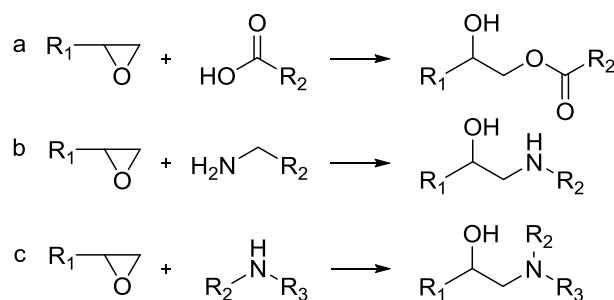


Abbildung 8: Mechanismus der Kettenverlängerung von PA 1010 durch ein Epoxid ^[87]

Neben der Kettenverlängerung wurden auch die freien Caprolactam-Nebenprodukte als mögliche Störfaktoren für die Kristallisation angeführt. Weiterhin konnte durch die Kombination von 0,4 Gew.-% Carbonylbiscaprolactam mit 0,3 Gew.-% Phenylenbisoxazolin die Kristallisationstemperatur um 7 °C gesenkt und die Viskosität bei 100 s⁻¹ von 250 Pa·s auf 900 Pa·s erhöht werden^[88]. Auch die Zugabe von Terephthaloylbiscaprolactam führte zu einer Änderung der thermischen Eigenschaften^[89]. So konnte mit 0,684 Gew.-% Terephthaloylbiscaprolactam eine Abnahme der Kristallinität um 9 %, bei gleichzeitiger Reduzierung des Schmelzflussindex von 6,1 g·(10 min)⁻¹ auf 2,5 g·(10 min)⁻¹ erreicht werden.

Obwohl die Epoxidgruppe eine effektive funktionelle Gruppe zur Kettenverlängerung von Polyamiden darstellt, ist die Wirkung auf die thermischen Eigenschaften abhängig von der genauen Struktur des Epoxids. Durch den Einsatz von 0,5 Gew.-% 7-Oxabicyclo[4.1.0]heptan-3,4-dicarbonsäure-3,4-bis(2-oxiranylmethyl)ester in PA 1010 nahmen die Kristallisationstemperatur und der Schmelzflussindex um 2,35 °C bzw. 8,86 g·(10 min)⁻¹ ab und die Viskosität bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ stieg von 600 Pa·s auf 1500 Pa·s an^[87]. Die Mechanismen der Kettenverlängerung von PA 1010 durch das Epoxid sind in Abbildung 8 dargestellt. Dahingegen wirkte das 2,2'-[1-methylethyliden]bis((4,1-phenylenoxymethylen)] in PA 66 als Nukleierungsmittel^[90]. Bei einer Dosiermenge von 1,8 Gew.-% verkleinerten sich die Sphärolithradien von 43 µm auf unter 10 µm und t_{0,5} halbierte sich von 8 auf 4 Minuten.

Eine Möglichkeit der multifunktionalen Kettenverlängerung von Polyamiden ist die Verwendung von Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA)^[91]. Obgleich für Polyethylterephthalat (PET) mehrfach von einer antinukleierenden Wirkung des PMDA berichtet wurde^[92], existieren keine Veröffentlichungen, welche einen Zusammenhang zwischen der Kettenverlängerung von PA 6 durch PMDA und eine damit verbundene Kristallisationsverzögerung belegen.

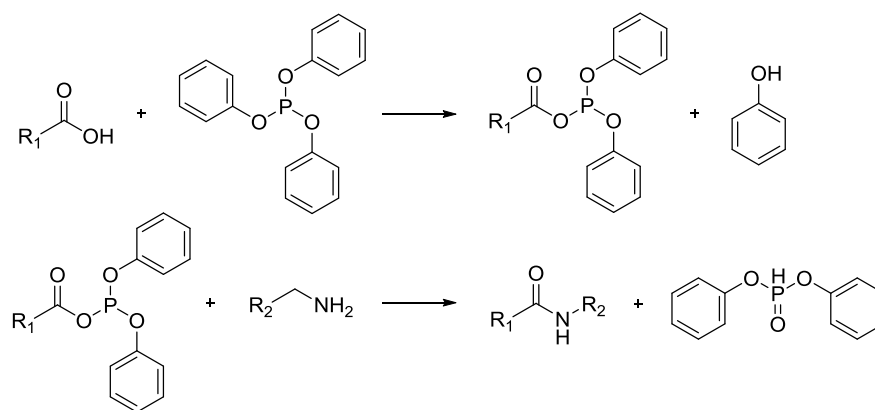


Abbildung 9: Mechanismus der Kettenverlängerung von PA 6 durch TPP ^[93]

Takeuchi und Hiroshi ^[94] propagierten PMDA, neben einer Vielzahl anderer polycyclischer Verbindungen, als Kristallisationsverzögerer für teilkristalline Polymere, jedoch ohne Beschreibung einer kettenverlängernden Wirkung. Durch das Mischen von PA 6 mit 9 Gew.-% PDMA in Lösung verschob sich die Kristallisationstemperatur um 6,3 °C zu niedrigeren Temperaturen.

Multifunktionale umesterungsfähige Phosphite und Phosphonite werden heute kommerziell als Verarbeitungsstabilisatoren eingesetzt. Sie reduzieren dazu Hydroperoxide, welche durch den oxidativen Abbau des Polyamids entstehen, und werden dabei zum entsprechenden Phosphat oxidiert. Aharoni ^[93] zeigte jedoch bereits 1983, dass organische Phosphite ebenso in der Lage sind, Polyamide mit Säure- sowie Aminoendgruppen unter Oxidation zu amidieren und damit eine lineare Kettenverlängerung zu bewirken (Abbildung 9). Er untersuchte diesen Zusammenhang an Triphenylphosphit (TPP) und dokumentierte bei einer Einsatzmenge von 1,0 Gew.-% eine Steigerung der relativen Viskosität von 1,85 auf 2,24. Der Einsatz von Phosphiten und von Phosphoniten zur Erhöhung der molaren Masse von Polykondensaten wurde weiterhin von Pfaendner et al. ^[95] und Largman et al. ^[96] beschrieben. Mit 1,0 Gew.-% Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit nahm der Schmelzflussindex eines PA 6 von 44,5 cm³·(10 min)⁻¹ auf 14,2 cm³·(10 min)⁻¹ ab und sank bei 3,0 Gew.-% weiter auf 2,3 cm³·(10 min)⁻¹.

Nur wenige wissenschaftliche Arbeiten beschäftigten sich bisher mit dem Einfluss von phosphororganischen Antioxidantien auf das Kristallisationsverhalten von Polyamiden. Es wurden Phosphorverbindungen zur Verbesserung der Transluzenz von Polyamiden eingesetzt ^[97]. Mit 0,5 -1,0 Gew.-% Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit reduzierte sich die Größe der Polyamid-Sphärolithe von 10-30 µm auf 3-10 µm und deutet somit auf eine nukleierende Wirkung hin. Silva et al. ^[98] untersuchten den Einfluss der Verarbeitungsbedingungen auf die Erhöhung der molaren Masse von PA 6 durch TPP. Neben einem Anstieg

der molaren Masse von $58\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ auf $118\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ fanden sie bei einem Massenanteil des TPP von 3 Gew.-% eine Absenkung der Kristallisationstemperatur um $6\text{ }^{\circ}\text{C}$, jedoch konnten sie keinen signifikanten Einfluss auf die Kristallinität feststellen. La Mantia et al. ^[99] wiederum berichteten von einer Verringerung der Kristallinität um 2,61 % bei der Mehrfachextrusion von PA 6 mit 0,05 Gew.-% Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit zur Untersuchung der Wirkung von Antioxidantien beim Recycling von trockenem und feuchtem PA 6. Nach einer Extrusion lag die Nullviskosität des Compounds bei $2400\text{ Pa}\cdot\text{s}$ und damit höher als die Nullviskosität des unstabilisierten PA 6, welches $2200\text{ Pa}\cdot\text{s}$ betrug. Als Kristallisationsverzögerer wurden Phosphite und Phosphonite weiterhin erfolgreich in Polyethylenterephthalat ^[100] und Polyphenylensulfid ^[101] eingesetzt. In Polylactiden zeigten sie eine Nukleierungswirkung ^[102,103]. TPP ebenso wie Bis(2,4-dicumylphenyl)pentaerythritoldiphosphit bewirkten eine multifunktionale Kettenverlängerung in PET, bei der Phosphor in die Polymerkette eingebaut wird ^[104,105].

Neben den zuvor genannten niedermolekularen Kettenverlängerern konnte auch mit einem Polycarbonat/Polyamid-Blend, welches unter dem Handelsnamen BRÜGGOLEN[®] M 1251 von der Firma BrüggemannChemical vertrieben wird, eine Kettenverlängerung erzielt werden ^[106]. Mit dem Anstieg der Viskosität des PA 6 von $250\text{ Pa}\cdot\text{s}$ auf $900\text{ Pa}\cdot\text{s}$ bei einer Scherrate von 100 s^{-1} verringerte sich die Kristallisationstemperatur um $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einem Massenanteil von 1,5 %.

1.3.2.2 Metallhalogenide und / oder ionische Flüssigkeiten

Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der Kristallisationsgeschwindigkeit von Polyamiden ist die Einschränkung der Kettenbeweglichkeit und Blockierung der Wasserstoffbrückenbindungen durch Salze. Diese können Metallhalogenide oder ionische Flüssigkeiten sein.

Dunn et al. ^[107] unterteilten die Metallhalogenide bei ihren Untersuchungen zur Spannungsrißbildung von Polyamiden entsprechend ihrem Wirkmechanismus in Typ 1 und Typ 2. Metallhalogenide des Typ 1 enthielten Elemente aus der Gruppe der Übergangsmetalle, z. B. Kupfer, Eisen oder Yttrium. Metallhalogenide des Typs 2 beinhalteten Elemente aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetalle, z. B. Lithium, Calcium und Magnesium. Durch das Mischen von PA 6 mit den Übergangsmetallhalogeniden Kupferchlorid (CuCl_2), Kupferbromid (CuBr_2) und Eisenchlorid (FeCl_3) konnte dessen Kristallisation verzögert werden ^[108]. Den stärksten Effekt auf die Kristallisation zeigte dabei das Kupferchlorid. Durch das Eintauchen von PA 6-Folien in wässrige Kupferchloridlösung reduzierte sich deren Kristallisationstemperatur bei einem Anteil von 3 Gew.-% um $13\text{ }^{\circ}\text{C}$ und bei einem Anteil von 16 Gew.-% um $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Außerdem nahmen die Schmelztemperatur mit zunehmendem Kupferchloridgehalt ab, während die Glasübergangstemperatur zunahm ^[109]. Die Kristallinität nahm im Vergleich zum reinen PA 6 bei niedrigen Dosiermengen erst zu und ab 5 Gew.-% ab ^[110,111].

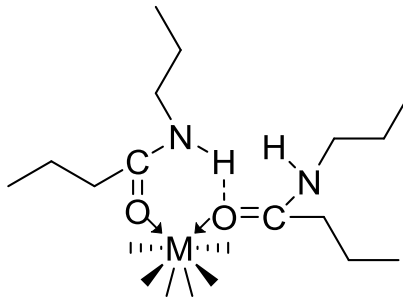


Abbildung 10: Prinzipielle Darstellung der Komplexbildung von Polyamiden mit Übergangsmetallhalogeniden^[107,112]

Die Zugfestigkeit sowie der Elastizitätsmodul hingen analog der Kristallinität vom Massenanteil des Kupferchlorids ab. Diese Abhängigkeit wurde mit einer Kupferchloridsättigung des Polyamids begründet, ab welcher sich die Eigenschaften drastisch ändern. Chao et al.^[113] untersuchten die Wechselwirkungen zwischen Eisenchlorid und PA 6. Die Compounds wurden in der Schmelze gemischt und die Messungen der Kristallinität bestätigten die Ergebnisse der Experimente an in Lösung verarbeiteten Proben von Siegmann et al.^[108]. Sie fanden außerdem heraus, dass die scherratenabhängige Viskosität von PA 6 durch die Anwesenheit von Eisenchlorid erhöht ist.

Weiterhin wurde gezeigt, dass PA 6-Folien, welche durch Gießen aus einer Ameisensäurelösung mit 17 Gew.-% Yttriumchlorid (YCl_3) hergestellt wurden, nach dem Abkühlen aus der Schmelze amorph sind^[112]. Die Wechselwirkung der Übergangsmetalle mit Polyamiden wurde als Komplexbildung zwischen Metallkationen und den Amidgruppen des Polyamids, wie in Abbildung 10 zu sehen, beschrieben^[107,112]. Dabei bildete sich vor allem ein Komplex zwischen dem Übergangsmetallkation und der Carbonylgruppe, wodurch die trans-Konfiguration der Polyamidkette zur cis-Konfiguration wurde. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen anwesenden Wassermolekülen und der Amidgruppe wurden ebenso diskutiert. Der Einfluss des Halogenidanions wurde jedoch nicht betrachtet.

Abgeleitet aus der Forschung an Proteinen berichteten Frasci et al.^[114] von der Wirkung der Alkalimetallsalze auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten von PA 6. Weiterführende Untersuchungen an PA 6-Compounds mit Kaliumchlorid (KCl), Lithiumchlorid (LiCl), Calciumchlorid (CaCl_2) und Lithiumbromid (LiBr) zeigten eine starke Abnahme der Schmelztemperatur und der Kristallinität für alle untersuchten Salze, außer Kaliumchlorid^[115]. Die Schmelztemperatur des PA 6 sank bei 2 Gew.-% Lithiumchlorid von 232 °C auf 182 °C und die Kristallinität erreichte nur noch 50 % der Kristallinität des unmodifizierten PA 6. Über 5 Gew.-% Lithiumchlorid war der Compound amorph.

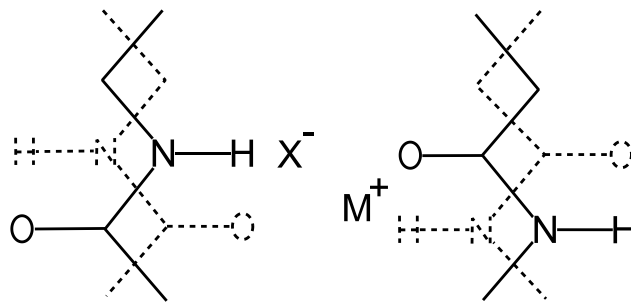


Abbildung 11: Koordination von Alkalimetallhalogeniden an die Amidgruppen von PA 6 ^[116]

Ciferri ^[115] beobachtete darüber hinaus eine Abhängigkeit der Wirkung des Salzes von der Art des Kations und des Anions. Eine Erhöhung der Wirkung des Kations erfolgte in der Reihenfolge K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ , Ca^{++} , während die Wirkung des Anions sich wie folgt erhöhte: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , SCN^- , ClO_4^- .

Die Analyse der Wirkung von Lithiumchlorid in verschiedenen Polyamiden ergab, dass sich die Wirkung mit zunehmender Anzahl CH_2 -Gruppen, und damit abnehmender Anzahl Amidgruppen, verringerte ^[117]. Während in Polyethylen keine Änderung der thermischen Eigenschaften festgestellt wurde, erzeugte das Lithiumchlorid in PET sogar einen Nukleierungseffekt.

Im Gegensatz zu den Übergangsmetallsalzen findet zwischen den Alkali- sowie den Erdalkalimetallsalzen und der Amidgruppe des PA 6 keine Komplexbildung statt ^[116]. Trotzdem entsteht eine koordinative Bindung zwischen dem Salz und der Amidgruppe des PA 6. Dabei koordiniert das Metallkation an den Sauerstoff der Carbonylgruppe und das Halogenanion formt eine Wasserstoffbrückenbindung zum Stickstoff der Amidgruppe, wie in Abbildung 11 dargestellt. Die Polyamidketten liegen dabei in der cis-Konformation vor, da das Metallkation zwischen den Ebenen der Lamellen koordiniert.

Experimente zur Bestimmung der isothermen Kristallisationskinetik mittels Dilatometrie ergaben des Weiteren eine Änderung des Kristallisationsmechanismus ^[118]. Der Avrami-Exponent n lag bei 2 für reines PA 6 und bei 1 für einen PA 6-Compound mit 2 Gew.-% Lithiumchlorid. Die Zeit bis zum Erreichen einer relativen Kristallinität von 50 % ($t_{0,5}$) bei einer isothermen Kristallisationstemperatur von 218 °C erhöhte sich bei der gleichen Einsatzmenge von 50 auf 400 min ^[119], gleichzeitig verringerte sich die Keimwachstumsrate G . Im Gegensatz zu dem Einfluss der Alkalimetallhalogenide auf die Schmelztemperatur konnte bei gleichem Stoffmengenanteil im Compound mit Lithiumchlorid eine größere Kristallisationsverzögerung als mit Lithiumbromid erzielt werden.

Die Glasübergangstemperatur wurde ebenso beeinflusst von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen^[120]. Durch Magnesiumchlorid (MgCl_2), Calciumchlorid (CaCl_2) und Lithiumchlorid (LiCl) nahm die Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Dosieranteil zu, Natriumchlorid (NaCl) zeigte jedoch keinen signifikanten Effekt.

In den vorstehenden beschriebenen Fällen wurde die Compoundherstellung durch das Mischen des Polymers mit dem Salz in Lösung erzielt. Zhang et al.^[121] compoundierten PA 6 mit Lithiumchlorid mittels eines gleichläufigen Doppelschneckenextruders. Die Ergebnisse der Schmelztemperatur und der Kristallinität zeigten den gleichen Trend wie die Ergebnisse von Ciferri^[115]. Die Kristallisationskinetik oder die Wirkung in Abhängigkeit des Kations und des Anions wurden nicht betrachtet.

Außer der Koordinierung der Alkalimetallsalze an die Amidgruppe des Polyamids können sie auch mit Wassermolekülen koordinieren, somit erhöht sich die Wasseraufnahme des Polyamids. Lagerungsversuche bei 60 % relative Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 25 °C haben eine nahezu Verdoppelung der Wasseraufnahme von PA 6 durch 4 Gew.-% Lithiumchlorid gezeigt^[122]. Des Weiteren stiegen die scherratenabhängige Viskosität und der Elastizitätsmodul von Polyamiden durch Lithiumchlorid^[123,124].

Durch das Mischen von PA 6 mit einer stöchiometrischen Menge Galliumchlorid (GaCl_3) in Lösung konnte die Kristallisation unterdrückt werden^[125]. Die Glasübergangstemperatur wurde durch die eingeschränkte Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen um 50 °C verringert. Als Mechanismus wurde eine Koordinierung des Galliumkations an den Carbonylsauerstoff angeführt, wie in Abbildung 12 zu sehen^[126]. Eine Wechselwirkung zwischen dem Chloridanion und der Amidgruppe wurde nicht gefunden.

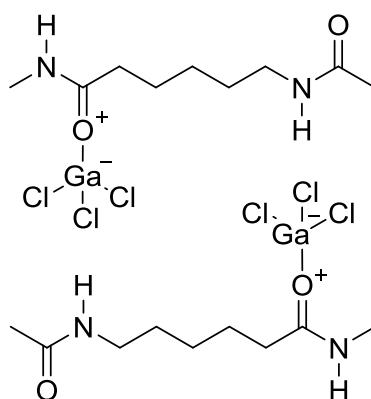


Abbildung 12: Koordination von GaCl_3 an PA 6^[126]

Ionische Flüssigkeiten, d. h. Salze welche unter 100 °C flüssig sind, wurden bisher in Polyamiden zu unterschiedlichen Zwecken eingesetzt, beispielsweise als leitfähige Füllstoffe^[127] für Beschichtungen^[127], als Biozid^[128], als Weichmacher^[128] sowie als Flammschutzmittel^[129]. Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Antinukleierungsmittel in Polyethylenoxid wurde von Chaurasia et al.^[130] ausführlich untersucht. Die Kristallisationsgeschwindigkeit, die Kristallinität sowie die Schmelztemperatur von Polyethylenoxid wurden durch 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat deutlich reduziert. Es wurde eine Koordinierung des Imidazoliumkations an den Sauerstoff der Ethergruppe als Mechanismus propagiert^[131]. In PET wiederum wirkten Pyrrolidin-basierte ionische Flüssigkeiten als Nukleierungsmittel^[132].

Jedoch existieren nur wenige Nachweise für den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Antinukleierungsmittel in Polyamiden. Zur Kompatibilisierung eines Blends aus 80 Gew.-% Polypropylen und 20 Gew.-% PA 6 setzen Yousfi et al.^[133] die ionischen Flüssigkeiten Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imid (TFSI) und Trihexyl(tetradecyl)phosphoniumbis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinat (TMP) ein. Die Kristallisationstemperatur der PA 6-Phase nahm durch 1 Gew.-% TFSI um 7 °C ab und durch 10 Gew.-% um 10,4 °C ab. Bei 1 Gew.-% TMP nahm die Kristallisationstemperatur nur um 5,9 °C ab, das Thermogramm zeigte jedoch bei 10 Gew.-% keinen Kristallisationspeak mehr. Die Zeit bis zum Erreichen einer relativen Kristallinität von 50 % stieg von 5,95 min auf 6,65 min und 6,53 min respektive für 1 Gew.-% TFSI und TMP. Eine Absenkung der Schmelztemperatur wurde ebenso festgestellt.

Begründet durch die Wechselwirkungen der ionischen Flüssigkeiten mit den Amidgruppen der PA 6-Phase, wurden eine Erhöhung der Viskosität, vor allem bei niedrigen Scherraten, und eine Erhöhung der Scherratenabhängigkeit gefunden. Experimente zur Bestimmung des Einflusses von 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat auf die nicht-isotherme Kristallisationskinetik von Poly(ether-block-amid) haben ebenso eine Verzögerung der Kristallisation gezeigt^[134]. Es wurden jedoch nur Konzentrationen ab 20 Gew.-% betrachtet. Untersuchungen zum Einfluss von 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid auf die Struktur von PA 6 ergaben eine Absenkung der Schmelztemperatur um 9 °C und eine Umwandlung der Kristallmodifikation von α nach γ bei einem Mengenanteil von 5 Gew.-%^[135]. Durch eine infrarotspektroskopische Analyse konnte weiterhin herausgearbeitet werden, dass die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polyamidketten durch 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid behindert wurde, da das Imidazoliumkation mit dem Sauerstoff der Carbonylgruppe und das Chlorid mit der N-H-Gruppe wechselwirkten.

1.3.2.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

Durch die Anwesenheit bestimmter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe kann die Kristallisation von Polyamiden verzögert werden.

Eder et al.^[136] untersuchten den Einfluss von Azofarbstoffen auf die Kristallisationskinetik von PA 6. Die untersuchten Substanzen zeigten im Bereich von 0,5 bis 2 Gew.-% einen Nukleierungseffekt auf das Polyamid. Einzig der Azofarbstoff Orange G erzielte während der isothermen Kristallisation bei Kristallisationstemperaturen über 198 °C und Massenanteilen ab 0,5 Gew.-% einen Antinukleierungseffekt. Die Zeit bis zum Erreichen einer relativen Kristallinität von 50 % stieg von 168,9 min auf 228 min und 324,1 min bei 0,5 bzw. 2 Gew.-% Orange G und einer isothermen Kristallisationstemperatur von 200 °C. Der Antinukleierungseffekt konnte weder durch die Avrami-Wachstumsraten-Konstante K oder den Avrami-Exponent n aus isothermen Messungen noch durch die Peakkristallisationstemperatur T_{pc} aus nicht-isothermen Messungen signifikant bestätigt werden. Lin et al.^[137] betrachteten den Einfluss des Färbens mit Säurefarbstoffen auf das thermische Verhalten von PA 66-Fasern. Die untersuchten Anthrachinon- und Azofarbstoffe zeigten keinen signifikanten Einfluss auf das Kristallisationsverhalten. Allerdings wurde eine Verringerung der Kristallisationstemperatur um 7,6 °C durch 7,1 Gew.-% des Metallkomplexfarbstoffes Acid blue 158 dokumentiert. In späteren Experimenten wurden auch das Acid black 60 und das Acid red 186 als Antinukleierungsmittel identifiziert^[138]. Der Antinukleierungsmechanismus wurde als Koordinierung des Metallkations an die Amidgruppe des Polyamids beschrieben.

Der Farbstoff Nigrosin ist bekannt für seine antinukleierende Wirkung^[139]. Es handelt sich dabei um eine Mischung hochkondensierter Induline, welche ferner nach ihrer Löslichkeit in öllöslich, alkohollöslich und wasserlöslich unterteilt werden. Der alkohollösliche Typ ist das Hydrochlorid der Verbindung (Abbildung 13). Durch Sulfonierung erhält man den wasserlöslichen Typ und die freie Base ist öllöslich. In PA 66-Compounds mit 3 und 9 Gew.-% Nigrosin konnte eine Abnahme der Kristallisationstemperatur des PA 66 um 11 °C bzw. 23 °C erreicht werden^[140]. Die Schmelzetemperatur, die Kristallinität und die Kristallmodifikationen zeigten keine Änderung bei Einsatzmengen unter 10 Gew.-%. Es wurde gefolgert, dass Nigrosin nur in der amorphen Phase vorliegt. Die Glasübergangstemperatur wiederum stieg um 7 °C bei einem Dosieranteil von 9 Gew.-%. Hieraus wurde abgeleitet, dass eine starke Wechselwirkung zwischen Nigrosin und dem PA 66 und damit eine Einschränkung der Kettenbeweglichkeit für die Kristallisationsverzögerung verantwortlich ist. Die Compounds für die zuvor genannten mechanistischen Untersuchungen wurden durch Mischen in Lösung hergestellt.

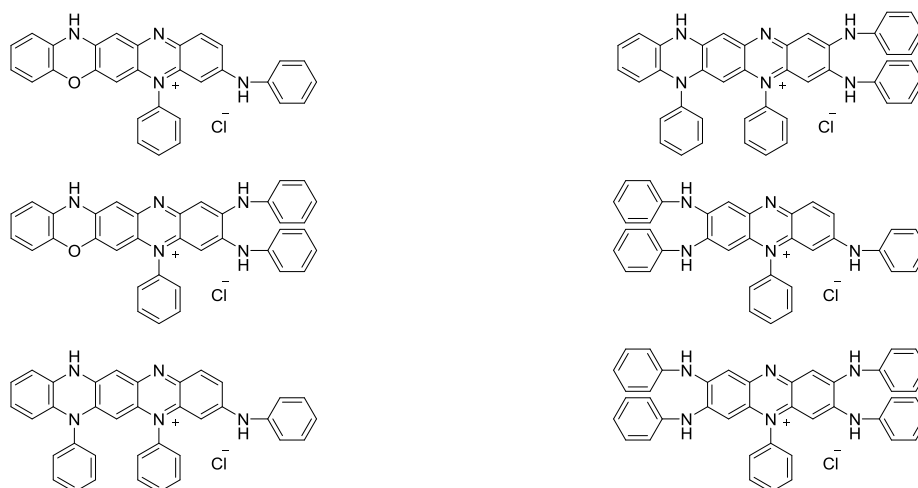


Abbildung 13: Mögliche Mischungsbestandteile des Hydrochlorids von Nigrosin ^[139]

Die Antinukleierungseffizienz von alkohollöslichem Nigrosin konnte durch eine Reaktion mit einem oder mehreren anionischer Tenside gesteigert werden ^[141]. Durch die Umsetzung von alkohollöslichem Nigrosin mit 30 Gew.-% Natriumlaurylsulfat in Wasser vor der Schmelzeverarbeitung mit PA 66 konnte die Verzögerung der Kristallisation bei einer Einsatzmenge von 3 Gew.-% von 7,2 °C, für unmodifiziertes Nigrosin, auf 23,4 °C gesteigert werden. Vergleichbare Ergebnisse konnten durch die Umsetzung mit kationischen Tensiden ^[142] und nichtionischen Tensiden erreicht werden ^[143].

Mit dem Ziel farblose Alternativen zu Nigrosin zu finden, analysierten Takeuchi et al. ^[144] eine Vielzahl polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit mindestens drei verbundenen aromatischen Ringen auf eine mögliche antinukleierende Wirkung. Die Compounds wurden durch Mischen von 9 Gew.-% der jeweiligen Verbindung mit PA 66 in Lösung und anschließendes Herstellen einer Folie erzeugt. So konnten durch 2-Aminoanthracen, H-Benz[de]anthracen-9-amin und 4,7-Dimethyl-1,10-phenanthrolin die Kristallisationstemperaturen im Vergleich zu unmodifiziertem PA 66 um 13,5 °C bzw. 16 °C und 19,7 °C reduziert werden. Die Verwendung des Salzes bestimmter polycyclischer aromatischer Verbindungen steigerte die Kristallisationsverzögerung. Das Salz aus 2-Anthracenamin und Arachinsäure erreichte beispielsweise eine Kristallisationstemperatur, welche 17,4 °C unter dem Wert von PA 66 lag. Aus der Vielzahl der untersuchten Verbindungen wiesen die effizientesten Verbindungen strukturelle Ähnlichkeiten zu Nigrosin auf. Drei bis vier kondensierte Aromaten lieferten die besten Ergebnisse und mit höheren Kondensationsgraden konnte keine Steigerung erzielt werden. Entgegen der Zielsetzung von Takeuchi et al. führte die Verwendung der gefundenen Verbindungen immer noch zu einer Einfärbung von Polyamiden.

Takeuchi et al.^[145] präsentierten in einer weiteren Patentanmeldung aromatische Kohlenwasserstoffe mit ein bis zwei verbundenen aromatischen Ringen, welche über eine Doppelbindung mit ein bis zwei Substituenten verbunden sind, als Antinukleierungsmittel. Bei einem Anteil von 10 Gew.-% 4,5,6,7-Tetrahydro-2-(4,5,6,7-tetrahydro-1,3-benzodithiol-2-yliden)-1,3-benzodithiol wurde eine Reduktion der Kristallisationstemperatur von 12,4 °C bewirkt.

Ferner benannten Kawahara et al.^[146] Porphyrin-, Phthalocyanin- und Naphthalocyanin-Derivate sowie deren Metallkomplexe als Antinukleierungsmittel für Polyamide, jedoch wurden keine Ergebnisse zur Kristallisationskinetik präsentiert.

1.3.2.4 Polymere Verbindungen mit polaren Gruppen

Verschiedene polymere Verbindungen mit polaren Gruppen erzeugten eine antinukleierende Wirkung. Eine polymere Verbindung mit drei kondensierten Aromaten, mit Stickstoff- und Schwefelheteroatomen, ist das Poly(2,6-diimidazo-[4,5-b:4'0'; 5'0-e]-pyridinyl-1,4 (2,5-dihydroxy)phenyl) (PIPD). In PA 6 wurde mit 2 Gew.-% PIPD eine Verzögerung der Kristallisationstemperatur um 10 °C gefunden^[147]. Die Kristallinität verringerte sich um 7,3 % und die Schmelztemperatur um 3 °C. Höhere Anteile im Compound führten zu keiner Steigerung. Der Effekt wurde durch die Einschränkung der Kettenbeweglichkeit des PA 6 durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen PIPD und der Amidgruppe begründet.

Weiterhin wurde ein flüssigkristallines Copolyesteramid (LCP) bestehend aus 30 Mol-% p-Aminobenzoesäure und 70 Mol.-% PET mit PA 66 geblendet^[148]. Bereits bei 2,5 Gew.-% LCP war die Kristallisation um 3,2 °C verzögert. Die Kristallinität und die Schmelztemperatur lagen 4,1 % bzw. 1,1 °C unter den Werten der reinen PA 66. Experimente mit einem PA 66-Blend mit 20 Vol.-% Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk und 20 Gew.-% Glasfasern in Verbindung mit LCP ergaben vergleichbare Ergebnisse^[149].

In PA 66 konnte auch Polyetherimid erfolgreich als Antinukleierungsmittel eingesetzt werden^[150]. Die Zeit bis zum Erreichen einer relativen Kristallinität von 50 % und die Avrami-Wachstumsraten-Konstante K nahmen bei einem Massenanteil von 5 Gew.-% und einer Isothermtemperatur von 240 °C von 0,74 min auf 0,92 min zu bzw. von 1,66 auf 0,8 ab.

Clark et al.^[151] berichteten von der Entstehung größerer PA 66-Sphärolithe in Blends aus PA 66 und 1-7 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (PVP). Größere Sphärolithe bedeuten gleichermaßen weniger Sphärolithe und damit eine geringere Keimdichte. PVP wirkt also als echtes Antinukleierungsmittel. Die Schmelztemperatur und die Kristallinität wurden nicht signifikant beeinflusst.

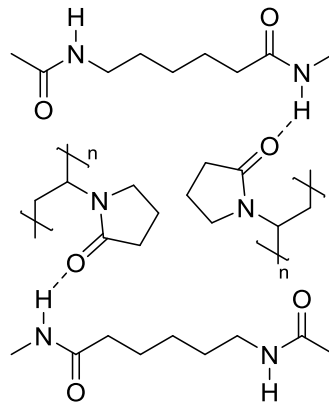


Abbildung 14: Behinderung der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen PA 6-Ketten durch Polyvinylpyrrolidon ^[152]

Compounds mit sehr geringen Mengen PVP und Polyethylenglycol als Lösungsmittel erzeugten ebenfalls eine Kristallisationsverzögerung ^[153]. Die Kristallisationshalbwertszeit $t_{0,5}$ bei einer Isothermtemperatur von 200 °C lag bei einem Anteil von 0,017 Gew.-% PVP, gelöst in 0,083 Gew.-% Polyethylenglycol, bereits 2 min über der des reinen PA 6. Die Antinukleierungswirkung wurde durch die Behinderung der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polyamidketten, aufgrund der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Carbonylgruppe des PVP und der Amidgruppe des Polyamids (Abbildung 14) begründet ^[152].

Jüngste Untersuchungen von Rahimi et al. ^[154] ergaben, dass Nanocellulose in der Lage ist, die isotherme sowie die nicht-isotherme Kristallisationskinetik von PA 6 zu verlangsamen. Der Effekt wurde mit der Ausbildung einer netzwerkartigen fibrillären Struktur und der damit verbundenen Einschränkung der Kettenbeweglichkeit erklärt. Eine feinere Verteilung der Nanocellulose durch vorherige Modifizierung mit (3-Aminopropyl)triethoxysilan führte zu einer Nukleierungswirkung.

1.3.2.5 Fazit aus dem Stand der Forschung

Grundsätzlich kann die Antinukleierung durch die Behinderung der Kettenanlagerung während der Keimbildung und dem Keimwachstum und/oder die Einschränkung der Kettenbeweglichkeit erfolgen. Die Analyse des Forschungsstandes hat gezeigt, dass vor allem Substanzen, welche die molare Masse des Polyamids erhöhen oder ionische Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrückenbindungen mit der Amidgruppe ausbilden, effektive Antinukleierungsmittel sind.

Am besten erforscht bezüglich ihrer Antinukleierungswirkung sind die Metallhalogenide, allen voran das Alkalimetallhalogenid Lithiumchlorid. Der Antinukleierungsmechanismus der Metallsalze beruht auf ionischen Wechselwirkungen mit der Amidgruppe des Polyamids. Sie behindern zum einen die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polyamidketten und zum anderen schränken sie durch labile Vernetzungspunkte die Kettenbeweglichkeit ein. Die Effektivität der Alkali- und Erdalkalimetallhalogenide ist im Vergleich zu anderen Metallhalogeniden und den ionischen Flüssigkeiten am besten. Ihre starken Wechselwirkungen mit dem Polyamid beeinflussen jedoch auch andere Materialeigenschaften, wie die Schmelztemperatur, die Glasübergangstemperatur, die Fließrheologie und die Wasseraufnahme. Dies kann gravierende Nachteile für die Verarbeitung in der Schmelze und für die Produkteigenschaften haben.

Die Kettenbeweglichkeit von Polymeren nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Durch bifunktionale Kettenverlängerer, wie beispielsweise Bisoxazolin und Biscaprolactam, konnte deshalb eine Verzögerung der Kristallisation erreicht werden. Die Erhöhung der Kettenlänge hatte gleichermaßen eine Steigerung der Viskosität zur Folge. Weiterhin erzeugten auch multifunktionale Kettenverlängerer wie PMDA eine Antinukleierungswirkung in Polyamiden. Ob die Antinukleierungswirkung im Zusammenhang mit einer multifunktionalen Kettenverlängerung des Polyamids steht, wurde bisher nicht aufgeklärt. Allerdings wurde eine Verzweigung von PET durch PMDA nachgewiesen. Im Vergleich zu den zuvor genannten linearen Kettenverlängerern war die Wirksamkeit des PMDA als Antinukleierungsmittel gering. Eine größere Antinukleierungseffizienz als mit PMDA konnte mit multifunktionalen umesterungsfähigen Phosphiten und Phosphoniten erzielt werden. Der Antinukleierungsmechanismus des TPP und des Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit in Polyamiden wurde bisher nicht vollständig erforscht. Vor allem die Ergebnisse der Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens von Polyamid-Compounds mit Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit waren inkonsistent. Für TPP und Bis(2,4-dicumylphenyl)pentaerythritoldiphosphit wurde lediglich von einer multifunktionalen Kettenverlängerung in PET berichtet. Die in Kapitel 1.3.2.1 beschriebenen Veröffentlichungen

beinhalteten keine Ergebnisse zur Kristallisationskinetik von Polyamiden mit antinukleierenden Kettenverlängerern.

Ferne wurde auch eine Antinukleierungswirkung für verschiedene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe dokumentiert. Dazu gehörten vor allem Metallkomplexsäurefarbstoffe, Nigrosin und verschiedene Verbindungen, welche auf den Grundgerüsten von Anthracen und Phenanthren basieren. Die größte Antinukleierungswirkung zeigte das Nigrosin. Während für Metallkomplexsäurefarbstoffe ionische Wechselwirkungen mit den Amidgruppen des Polyamids als Mechanismus der Antinukleierung vorgeschlagen wurden, wurden für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe ohne Metallkomplex keine Antinukleierungsmechanismen beschrieben. Lediglich eine Erhöhung der Glasübergangstemperatur von PA 66 durch Nigrosin wurde als Hinweis auf eine Wechselwirkung mit der Polyamidkette gedeutet. Im Gegensatz zu den Salzen wurde jedoch keine Änderung der Schmelztemperatur gefunden.

1.4 Zielsetzung

Die Anwendungsfelder von Polyamiden können durch den Einsatz von kristallisationsverzögernden und kristallisationshemmenden Additiven erweitert werden. Bisher ist die Antinukleierung von Polyamiden nicht umfassend untersucht worden. Da nur punktuelle Ansätze zur Antinukleierung existieren, besteht noch kein grundlegendes Verständnis des Zusammenhangs zwischen der Struktur der Antinukleierungsmittel, ihrem Mechanismus und ihrer Wirkung auf die Kristallisationskinetik.

Das Ziel dieser Dissertation ist es daher, den Zusammenhang zwischen der Struktur und der kristallisationsverzögernden und / oder kristallisationshemmenden Wirkung von Antinukleierungsmitteln in aliphatischen Polyamiden aufzuklären, um daraus Ansätze zur Steigerung der Antinukleierungseffizienz zu entwickeln.

Um mögliche physikalische Antinukleierungsmechanismen, wie die Behinderung der Kettenanlagerung während der Keimbildung und des Keimwachstums oder die Einschränkung der Kettenbeweglichkeit, den chemischen Mechanismen der Antinukleierungsmittel zuordnen zu können, werden ausgewählte Antinukleierungsmittel verschiedener Substanzklassen systematisch untersucht. Im Vordergrund stehen dabei Kettenverlängerer, polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Metallhalogenide, weil von ihnen unterschiedliche Wechselwirkungen mit dem PA 6 zu erwarten sind.

Der Einsatz von Kettenverlängerern geht mit einer Zunahme der Viskosität einher. Dies kann die Verarbeitung des Compounds in industriellen Schmelzverarbeitungsverfahren erschweren. Bestimmte multifunktionale Kettenverlängerer bewirken jedoch eine Änderung der Scherratenabhängigkeit des Fließverhaltens von Polymeren, wodurch die Viskosität im Bereich verarbeitungsrelevanter Scherraten sinkt. Abgeleitet aus dem Stand der Forschung können vor allem multifunktionale umesterungsfähige Phosphite und Phosphonite, insbesondere das Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, als wirksame Antinukleierungsmittel für PA 6 identifiziert werden. Das Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit bewirkte einen Anstieg der Viskosität von PA 6 im Bereich niedriger Scherraten. Ein möglicher Reaktionsmechanismus dieser Substanz mit PA 6 wurde bisher jedoch genauso wenig dokumentiert wie ihr Einfluss auf die Kristallisationskinetik. Es gilt also aufzuklären, ob die Zunahme der molaren Masse des Polyamids durch eine lineare Kettenverlängerung oder eine Verzweigung hervorgerufen wird und wie dies in Verbindung mit dem Antinukleierungsmechanismus steht.

Unter den in der Literatur beschriebenen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen hat sich das Nigrosin als effizientestes Antinukleierungsmittel dargestellt. Untersuchungen des Nigrosins in PA 66 haben Indizien für eine Wechselwirkung mit dem Polyamid ergeben. Allerdings konnte der Mechanismus nicht definiert werden. Es soll also weiterhin die Frage beantwortet werden, welche Strukturmerkmale oder Wechselwirkungen mit dem Polyamid die antinukleierende Wirkung hervorrufen und welchen Einfluss dies auf die Kristallisationskinetik hat.

Die am besten erforschten Antinukleierungsmittel sind die Metallhalogenide, allen voran das Alkalimetallhalogenid Lithiumchlorid. Zusammenhänge zwischen der Kombination aus Kation und Anion sowie der Wechselwirkungen mit dem Polyamid und der Antinukleierungswirkung wurden bisher hauptsächlich an Compounds untersucht, welche in Lösung gemischt wurden. Aufgrund veränderter Anforderungen bei der Verarbeitung in der Schmelze, wird das Lithiumchlorid als Vergleichssubstanz zu dem Phosphonit und dem Nigrosin im Hinblick auf die Eignung für die Schmelzeverarbeitung betrachtet. In bisherigen kristallisationskinetischen Untersuchungen wurde kein Zusammenhang zwischen den ionischen Wechselwirkungen der Metallhalogenide mit den Amidgruppen des PA 6 und dem Einfluss auf die Keimbildung und das Keimwachstum hergestellt. Diese Lücke zwischen chemischem Mechanismus und der Antinukleierungswirkung soll daher ebenfalls geschlossen werden ^[118,119].

Die Herstellung der Compounds erfolgt aufgrund der industriellen Relevanz mittels Schmelzeverarbeitung in einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder. Dabei ist das Ziel, bereits bei geringen Einsatzmengen zwischen 0,1 und 3 Gew.-% eine Antinukleierungswirkung zu erzielen.

Abgeleitet aus den Erkenntnissen über die zuvor beschriebenen potentiellen Antinukleierungsmittel werden Ansätze zur Steigerung der Antinukleierungseffizienz formuliert und validiert. Dazu wird neben einer verbesserten Formulierung der Rezeptur auch der Einfluss der Verfahrenstechnik untersucht.

Zum Schluss soll auch die Frage beantwortet werden, welchen Einfluss Antinukleierungsmittel auf anwendungsrelevante Compoundeigenschaften haben. Neben der Kristallinität und den Kristallmodifikationen werden vor allem die mechanischen Eigenschaften und die für Polyamide typische Wasseraufnahme bestimmt.

2 Ergebnisse und Diskussion

Entsprechend der Zielsetzung sind die Ergebnisse in vier Abschnitte unterteilt. Zuerst werden die Mechanismen der Antinukleierung beleuchtet (Kapitel 2.1). Dazu werden die Wechselwirkungen repräsentativer Antinukleierungsmittel der Metallhalogenide, phosphororganischen Antioxidantien und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit dem Polyamid untersucht. In Vergleichsversuchen mit anderen chemischen Verbindungen dieser Substanzklassen werden die ermittelten Wechselwirkungen validiert und ein Zusammenhang zu der chemischen Struktur der jeweiligen Substanzklassen hergestellt. Anschließend wird der Einfluss repräsentativer Antinukleierungsmittel auf die Kristallisationskinetik des Polyamids unter isothermen und nicht-isothermen Bedingungen analysiert sowie der Einfluss auf die Keimbildung und das Keimwachstum identifiziert (Kapitel 2.2). Abgeleitet aus den Erkenntnissen aus Kapitel 2.1 und 2.2 werden dann Ansätze zur Steigerung der Antinukleierungseffizienz durch eine Verbesserung der Compound-Rezeptur und der Verfahrenstechnik verfolgt (Kapitel 2.3). Zuletzt werden anwendungsrelevante Compouneigenschaften bestimmt. Dazu gehören die Kristallinität und die Kristallmodifikationen sowie die mechanischen Eigenschaften aus dem Zugversuch und die Wasseraufnahme (Kapitel 2.4).

Als repräsentative Antinukleierungsmittel werden die in der Zielsetzung aus Kapitel 1.3.2 abgeleiteten Verbindungen verwendet. Diese sind das Lithiumchlorid aus der Substanzklasse der Metallhalogenide, das Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit (OP-1) aus der Substanzklasse der phosphororganischen Antioxidantien und das Nigrosin aus der Substanzklasse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Während die Strukturformeln von Lithiumchlorid und OP-1 (Abbildung 16, (a)) bekannt sind, muss das verwendete Nigrosin zuerst charakterisiert werden.

Nigrosin beschreibt eine Mischung hoch kondensierter Phenazine, vor allem Induline. Die Mischung kann sich zum einen im Kondensationsgrad der Einzelverbindungen und zum anderen in ihrer Löslichkeit unterscheiden (Kapitel 1.3.2.3). Sowohl der alkohollösliche als auch der öllösliche Nigrosintyp sind geeignet für den Einsatz in Polyamiden. Für die vergleichenden Untersuchungen wird die öllösliche freie Base des Nigrosins verwendet. Bei dem alkohollöslichen Typ handelt es sich um das Hydrochlorid. Der Salzcharakter ist ungewünscht, weil damit möglicherweise keine klare Differenzierung des Mechanismus der Metallhalogenide und des Nigrosins möglich ist.

Die chemische Struktur des verwendeten Nigrosins wird mit der Matrix-unterstützten Laser-Desorption/Ionisation (MALDI) mit Flugzeitanalyse (engl. time of flight, TOF) bestimmt, weil diese Methode sich besonders für große und komplexe Moleküle eignet.

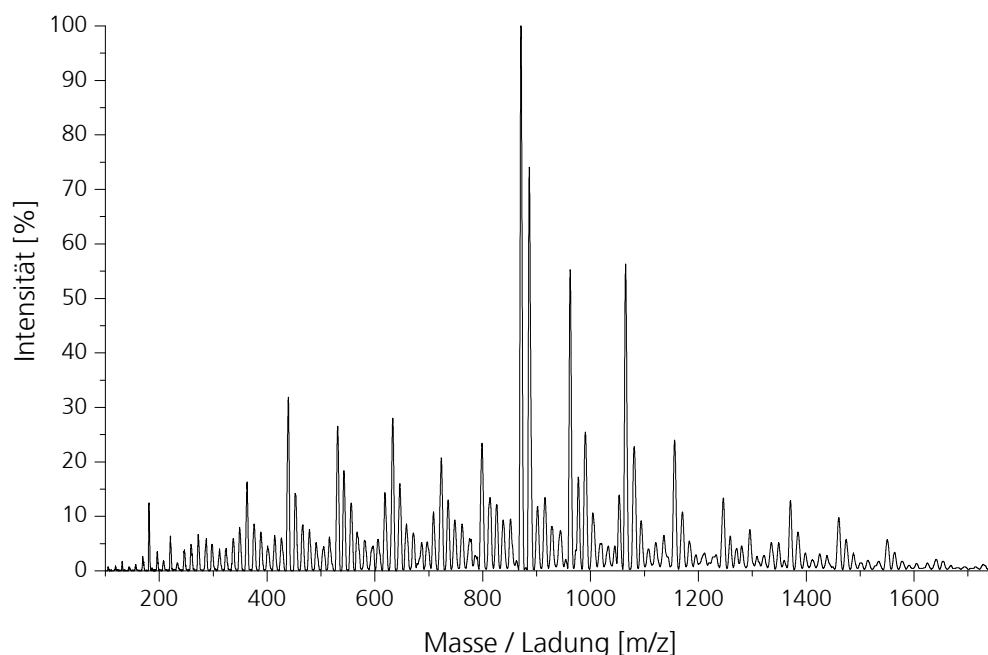


Abbildung 15: MALDI-TOF-Massenspektrum der freien Base des Nigrosins

Dem MALDI-TOF-Massenspektrum in Abbildung 15 können mehrere Peak-zu-Peak-Abstände von 180,2 entnommen werden. Dies entspricht dem Verhältnis der Masse zu Ladung (m/z) der Wiederholungseinheit des Nigrosins. Aufgrund der großen Anzahl verschiedener Peakserien, kann von einer Mischung verschiedener Nigrosinstrukturen ausgegangen werden. Die mittlere molare Masse des verwendeten Nigrosins liegt bei $870,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Strukturformel dieses Mischungsbestandteils ist in Abbildung 16 (b) dargestellt. Weiterhin enthält das Nigrosin Eisen und Chlor in signifikanten Anteilen, wie mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt werden kann (siehe Anhang). Diese Bestandteile stammen wahrscheinlich aus der Synthese des Nigrosins, welche klassisch mit den Edukten Nitrobenzol und Anilin in Anwesenheit von Eisen(II)-chlorid erfolgt ^[155].

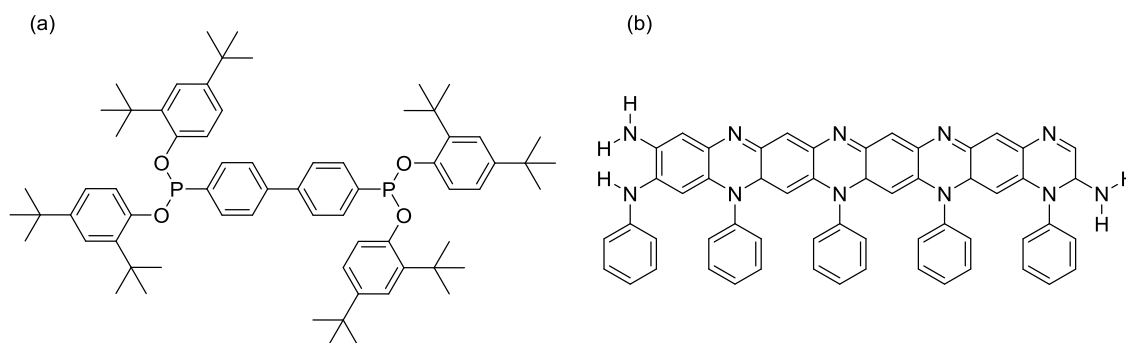


Abbildung 16: Strukturformel von (a) OP-1 und (b) eines Mischungsbestandteils der freien Base des Nigrosins

2.1 Mechanismen der Antinukleierung

Im folgenden Kapitel werden die Antinukleierungsmechanismen und die Abhängigkeit der Antinukleierungswirkung von der Struktur der Metallhalogenide, phosphororganischer Antioxidantien und polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe untersucht.

2.1.1 Wechselwirkung von Antinukleierungsmitteln mit Polyamid 6

Die Kristallisation von PA 6 kann durch Lithiumchlorid, OP-1 und Nigrosin verzögert werden. Wie in Abbildung 17 gezeigt, sinkt die Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6-Compounds aus nicht-isothermen DSC-Messungen bei einer Kühlrate von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ mit zunehmendem Anteil des Antinukleierungsmittels. Im Folgenden wird beleuchtet, wie es zu diesem Effekt kommt.

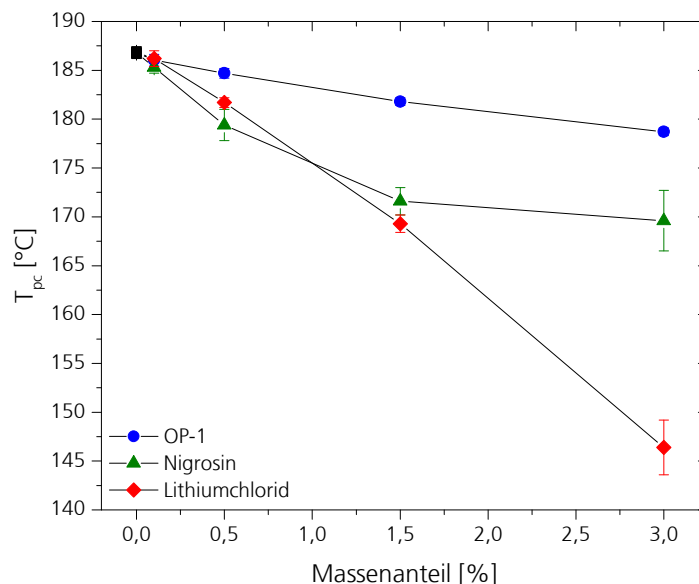


Abbildung 17: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6-Compounds aus nicht-isothermen DSC-Messungen bei einer Kühlrate von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ in Abhängigkeit des Massenanteils der verwendeten Antinukleierungsmittel

2.1.1.1 Polymerspezifische Antinukleierung

Um mögliche Wechselwirkungen zwischen den Antinukleierungsmitteln und dem Polymer zu identifizieren, werden Vergleichsversuche in unterschiedlichen Matrixpolymeren durchgeführt. Neben PA 6 wird ein alternatives Polyamid, das PA 66, betrachtet. Beide enthalten Amidgruppen, welche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Zum Vergleich werden ein Polyethylterephthalat (PET) und ein Polyethylen hoher Dichte (HDPE) eingesetzt.

Während letzteres keine polaren Gruppen enthält, können Antinukleierungsmittel theoretisch Wechselwirkungen mit den Estergruppen und den Hydroxyl- sowie Carboxylendgruppen des PET ausbilden.

Die Thermogramme des Kühlzyklus nicht-isothermer DSC-Messungen bei einer Kühlrate von $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ verschiedener Polymere ohne und mit 1,5 Gew.-% Lithiumchlorid, OP-1 und Nigrosin sind in Abbildung 18 dargestellt und die Peakkristallisationstemperatur T_{pc} , die extrapolierte Anfangskristallisationstemperatur T_{eic} sowie die extrapolierte Endkristallisationstemperatur T_{efc} dieser Compounds sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

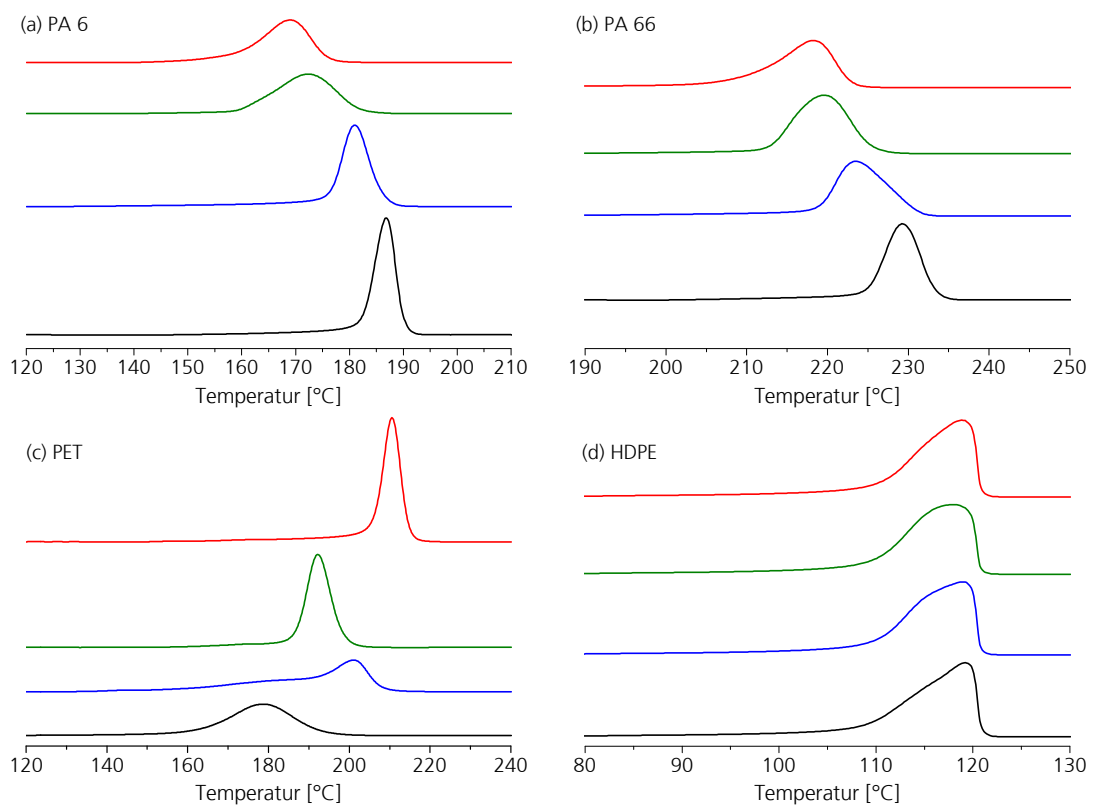


Abbildung 18: Thermogramme (1. Kühlzyklus) von (a) PA 6-, (b) PA 66-, (c) PET- und (d) HDPE-Compounds ohne (schwarz) und mit 1,5 Gew.-% OP-1 (blau), Nigrosin (grün) und Lithiumchlorid (rot)

Lithiumchlorid, OP-1 und Nigrosin verzögern nicht nur die Kristallisation von PA 6, sondern auch von PA 66. Die Effizienz der untersuchten Antinukleierungsmittel ist in den beiden Polyamiden vergleichbar. OP-1 erzeugt dabei bei einem Mengenanteil von 1,5 % mit einer Verringerung der Kristallisationstemperatur von PA 6 um 5°C und von PA 66 um $5,7^{\circ}\text{C}$ den geringsten Effekt. Lithiumchlorid wiederum zeigt bei gleichem Mengenanteil mit $17,5^{\circ}\text{C}$ in PA 6 und $10,7^{\circ}\text{C}$ in PA 66 den größten Effekt. Die Differenz zwischen extrapolierter

Anfangskristallisationstemperatur T_{eic} und extrapolierter Endkristallisationstemperatur T_{efc} , d.h. die Gesamtdauer des Kristallisationsvorgangs, wird durch Nigrosin am stärksten beeinflusst.

Im Gegensatz dazu wirken alle drei Antinukleierungsmittel in PET nukleierend. Die Kristallisationstemperatur steigt bei einem Mengenanteil von 1,5 % durch Lithiumchlorid um 32,2 °C, durch OP-1 um 22,0 °C und durch Nigrosin um 13,2 °C. Jedoch hat keines der untersuchten Antinukleierungsmittel einen signifikanten Einfluss auf die Kristallisation von HDPE. Eine grundlegende Voraussetzung für die Antinukleierungswirkung der untersuchten Substanzen ist also eine geeignete Wechselwirkung mit der Polymerkette. Dies wird bestätigt durch die fehlende Antinukleierungswirkung der eingesetzten Additive in HDPE, welches weder funktionelle Gruppen noch reaktionsfähige Endgruppen enthält.

PET wiederum besitzt die funktionelle Estergruppe und Hydroxyl- sowie Carboxylendgruppen. Lithiumchlorid dissoziiert nicht in PET^[117]. Somit können vorhandene Lithiumchloridkristalle die heterogene Nukleierung induzieren. Es ist davon auszugehen, dass die Dissoziation von Metallsalzen in Polymeren nur in Anwesenheit funktioneller Gruppen wie der Amidgruppe, welche Wasserstoffbrücken ausbildet, stattfinden kann.

OP-1 bewirkt vermutlich zwei gegenläufige Effekte im Polymer. Zum einen kann in Anwesenheit reaktiver Endgruppen, wie sie in Polyamiden und Polyestern vorhanden sind, ein Molekulargewichtsaufbau stattfinden. Zum anderen haben Dias et al.^[156] gefunden, dass die Reaktionsprodukte von Triphenylphosphit (TPP) in PET auch als Nukleierungsmittel wirken können. Dies ist für OP-1 ebenso möglich, wie auch das Diphosponit selbst als Nukleierungsmittel wirken kann. Verläuft nun die Reaktion des OP-1 unter den gegebenen Verarbeitungsbedingungen und der betrachteten Einsatzmenge langsam, so kann die Nukleierung überwiegen. Die Einsatzmenge wurde für die vergleichenden Untersuchungen konstant gehalten. Die Extrusionsparameter variierten zwischen den Polymeren nur durch die Wahl der Schmelzetemperatur. Da diese für PET zwischen denen von PA 6 und PA 66 lag, kann ein Verarbeitungseinfluss ebenso ausgeschlossen werden. Wahrscheinlich ist, dass die Reaktion des Diphosponits mit der Hydroxylendgruppe des PET eine langsamere Reaktionskinetik aufweist als die Reaktion mit der Aminoendgruppe der Polyamide, weil die Basizität der Hydroxylendgruppe geringer ist als die der Aminoendgruppe.

Auch das Nigrosin zeigt eine polymerspezifische Antinukleierungswirkung. Diese muss also mit den Amidgruppen oder der Aminoendgruppe der Polyamide in Verbindung stehen.

Tabelle 3: Anfangs-, End- und Peakkristallisationstemperatur von PA 6-, PA 66, PET und HDPE-Compounds ohne und mit den Antinukleierungsmitteln (ANM) OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid

Polymer	ANM [-]	Massenanteil [%]	T _{pc} [°C]	ΔT _{pc} [°C]	T _{eic} [°C]	T _{efc} [°C]	T _{eic} -T _{efc} [°C]
PA 6	-	0	186,8	0	190,4	182,3	8,1
	OP-1	0,5	184,7	-2,1	188,6	180,0	8,6
		1,5	181,8	-5,0	186,2	177,6	8,6
		3,0	178,7	-8,1	184,4	174,1	10,2
	Nigrosin	0,5	179,4	-7,4	186,9	170,7	11,5
		1,5	171,6	-15,2	182,4	158,9	23,5
		3,0	169,6	-17,2	182,9	158,1	24,7
	Lithiumchlorid	0,5	181,7	-5,1	185,6	175,1	10,5
		1,5	169,3	-17,5	174,9	159,2	15,7
		3,0	146,8	-40,0	161,8	118,2	43,6
PA 66	-	0	229,4	0	233,5	225,0	8,6
	OP-1	1,5	223,7	-5,7	230,8	218,7	12,1
	Nigrosin	1,5	219,9	-9,5	225,4	212,6	12,8
	Lithiumchlorid	1,5	218,8	-10,6	223,2	211,0	12,3
PET	-	0	178,9	0	193,3	162,9	30,3
	OP-1	1,5	200,9	22,0	207,9	187,7	20,2
	Nigrosin	1,5	192,1	13,2	198,4	185,8	12,5
	Lithiumchlorid	1,5	211,1	32,2	215,1	205,7	9,4
HDPE	-	0	119,0	0	121,0	108,7	12,2
	OP-1	1,5	119,0	0	120,6	110,2	10,4
	Nigrosin	1,5	118,8	-0,2	120,4	111,2	9,2
	Lithiumchlorid	1,5	118,9	-0,1	120,6	109,8	9,2

PA 6 kann cyclische Oligomere enthalten^[4]. Um den Einfluss dieser Oligomere auf die Antinukleierungswirkung zu untersuchen, wurde das PA 6 aufgereinigt. Der Vergleich der Thermogramme aufgereinigter und unaufgereinigter PA 6-Compounds ohne und mit Antinukleierungsmitteln sind in Abbildung 19 dargestellt. Cyclische Oligomere haben in den üblicherweise vorkommenden Anteilen keinen signifikanten Einfluss auf die Antinukleierungswirkung der betrachteten Antinukleierungsmittel.

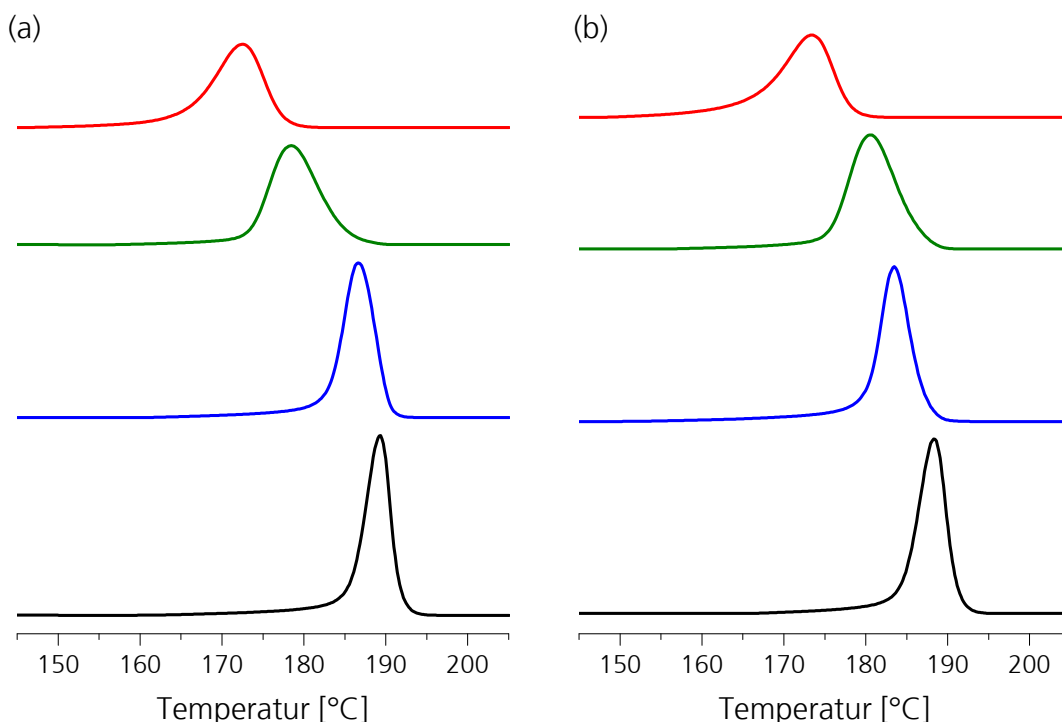


Abbildung 19: Thermogramme (1. Kühlzyklus) von PA 6-Compounds ohne (schwarz) und mit 1,5 Gew.-% OP-1 (blau), Nigrosin (grün) und Lithiumchlorid (rot), welche (a) unangereichert und (b) angereichert compoundiert wurden

2.1.1.2 Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur T_g ist bedingt durch die Beweglichkeit der Polymerketten in der amorphen Phase. Ändert sich die T_g von PA 6 durch die Zugabe von Antinukleierungsmitteln, so können erste Ableitungen in Bezug auf mögliche Wechselwirkungen getroffen werden. Die T_g wurde aus dem zweiten Heizzyklus von DSC-Messungen mit einer Heizrate von $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ für PA 6-Compounds ohne und mit Antinukleierungsmitteln bestimmt (Abbildung 20).

Die Glasübergangstemperatur von PA 6-Compounds mit Lithiumchlorid nimmt mit dem Anteil im Compound zu, weil die labile Vernetzung der Polyamidketten durch die ionischen Wechselwirkungen mit dem Lithiumchlorid die Beweglichkeit der Polymerketten einschränkt ^[120].

Nigrosin erhöht ebenso die Glasübergangstemperatur. Die Steigerung ist dabei erst ab Massenanteilen oberhalb von 3 % signifikant. Die Antinukleierungswirkung tritt jedoch bereits bei Massenanteilen deutlich unterhalb von 3 % auf. Bei einem Massenanteil von 9 % Nigrosin wird die Kristallisationstemperatur von PA 6 um $22,5\text{ °C}$ verringert und die Glasübergangstemperatur um $4,9\text{ °C}$ erhöht. Im Vergleich dazu sinkt die Kristallisationstemperatur durch 1,5 Gew.-% Lithiumchlorid nur um $17,5\text{ °C}$, aber die Glasübergangstemperatur steigt um

14,6 °C. Die Antinukleierungswirkung des Nigrosins kann also nicht, wie Sukata et al. ^[140] es vorgeschlagen haben, alleine durch Wechselwirkungen mit dem PA 6 begründet werden.

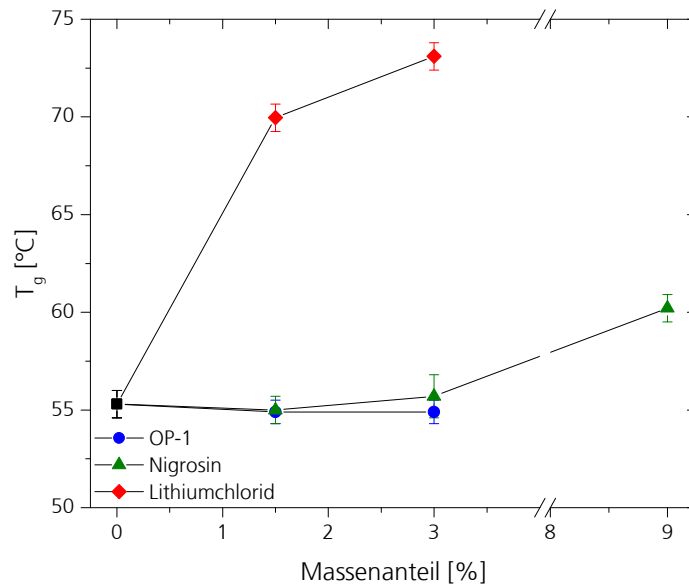


Abbildung 20: Glasübergangstemperatur T_g von PA 6-Compounds in Abhängigkeit des Massenanteils der verwendeten Antinukleierungsmittel

Die Glasübergangstemperatur steigt mit der molaren Masse durch die Verringerung der mittleren Segmentbeweglichkeit ^[24]. Die Zunahme der molaren Masse durch OP-1 scheint zu gering zu sein, um die T_g signifikant zu beeinflussen. Außerdem können nicht reagierte OP-1-Moleküle und oxidiertes OP-1 möglicherweise als Weichmacher wirken und somit die T_g senken. Zur Untersuchung der Wechselwirkungen des OP-1 mit dem PA 6 ist die Betrachtung der Glasübergangstemperatur anscheinend ungeeignet. Die Betrachtung der Rheologie stellt für diesen Zweck eine empfindlichere Methode dar.

2.1.1.3 Scherviskosität und molare Masse

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Antinukleierungsmitteln und PA 6 wird die Scherviskosität η betrachtet. Die Fließkurve eines PA 6-Compounds mit 1,5 Gew.-% Lithiumchlorid zeigt eine nahezu parallele Verschiebung zu höheren Viskositäten im Schergeschwindigkeitsbereich zwischen 10^0 und $5 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ (Abbildung 21). Solch ein Effekt kann durch eine Erhöhung der molaren Masse hervorgerufen werden ^[157]. Die Viskositätszahl (VZ) sowie die gewichtsmittlere molare Masse M_w , bestimmt mit der Größenausschluss-Chromatographie (GPC), zeigen für diesen Compound jedoch keine signifikante Änderung im

Vergleich zum unmodifizierten PA 6 (Tabelle 4). Ein Anstieg der Schmelzviskosität von PA 6 durch Lithiumchlorid wurde von Acierno et al.^[158] mit den ionischen Wechselwirkungen zwischen den Lithiumchloridionen und den Amidgruppen des PA 6 und der damit verbundenen physikalischen Vernetzung begründet.

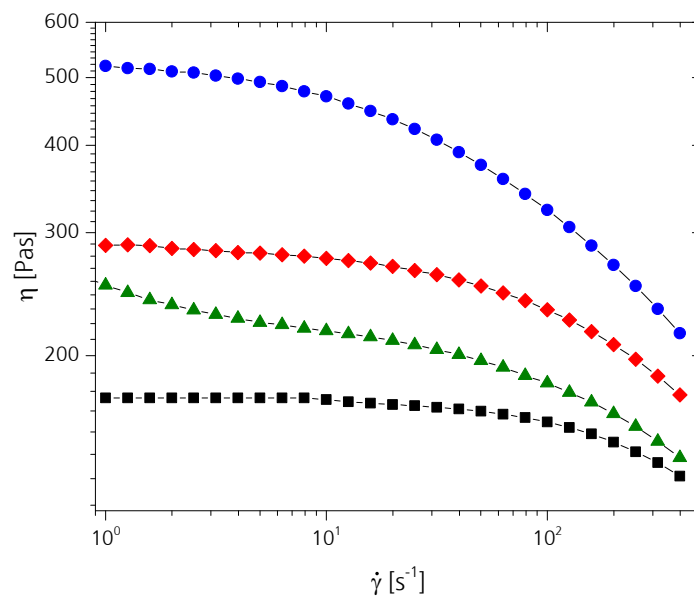


Abbildung 21: Viskosität η in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ von PA 6-Compounds ohne (schwarz) und mit 1,5 Gew.-% OP-1 (blau), Nigrosin (grün) und Lithiumchlorid (rot)

Nigrosin beeinflusst ebenso die scherratenabhängige Viskosität. Bei kleinen Schergeschwindigkeiten steigt die Viskosität deutlich an und zeigt eine ausgeprägte Fließgrenze, bei hohen Schergeschwindigkeiten nähert sich die Fließkurve jedoch der des reinen PA 6. Die molare Masse des PA 6 ändert sich durch Nigrosin nicht signifikant (Tabelle 4). Dieses Verhalten wird häufig bei gefüllten Compounds beobachtet, in denen der Füllstoff eine Wechselwirkung mit der Matrix besitzt^[159,160]. Nigrosin kann durch seine Aminogruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Sauerstoffatom der Amidgruppe des PA 6 ausbilden. Außerdem enthält das untersuchte Nigrosin einen geringen Anteil Eisen und Chlorid, welcher zu ionischen Wechselwirkungen mit den Amidgruppen des Nigrosins führen kann. Die Fließgrenze kann entweder alleine durch die starre und sperrige Struktur des Nigrosins oder auch durch Wechselwirkungen zwischen den Nigrosinmolekülen, welche somit Aggregate bilden, hervorgerufen werden. Mit zunehmender Schergeschwindigkeit werden mögliche Aggregate aufgebrochen bzw. Nigrosinmoleküle ausgerichtet. Beide Ursachen tragen somit bei verarbeitungsrelevanten Schergeschwindigkeiten nicht mehr zu einer Viskositätssteigerung bei.

Tabelle 4: Schmelze-Volumenfließrate (MVR), Viskositätszahl (VZ) und Gewichtsmittel M_w sowie Zahlenmittel M_n der molaren Masse von PA 6-Compounds ohne und mit 1,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel (ANM)

ANM	MVR [cm ³ ·(10 min) ⁻¹]	VZ [ml·g ⁻¹]	M_w [g·mol ⁻¹]	M_n [g·mol ⁻¹]	PDI [-]
-	36,6 (±1,1)	150,8 (±5)	16701 (±309)	7358 (±390)	2,3 (±0,1)
OP-1	16,8 (±0,4)	172,0 (±5)	18331 (±106)	6967 (±326)	2,6 (±0,1)
Nigrosin	22,0 (±1,0)	153,3 (±5)	16473 (±137)	6813 (±132)	2,4 (±0,1)
Lithiumchlorid	18,1 (±0,4)	146,8 (±5)	16771 (±39)	7618 (±31)	2,2 (±0,0)

Im Gegensatz zu Lithiumchlorid und Nigrosin steigen durch OP-1 nicht nur die Scherviskosität η sondern auch die gewichtsmittlere molare Masse M_w und die Viskositätszahl (Abbildung 22 (a), Tabelle 4). Dies deutet auf eine Kettenverlängerung des PA 6 durch OP-1 hin. Der Phosphor des OP-1 kann hierbei möglicherweise als aktives Zentrum einer Kettenverlängerung durch eine nukleophile Substitutionsreaktion dienen.

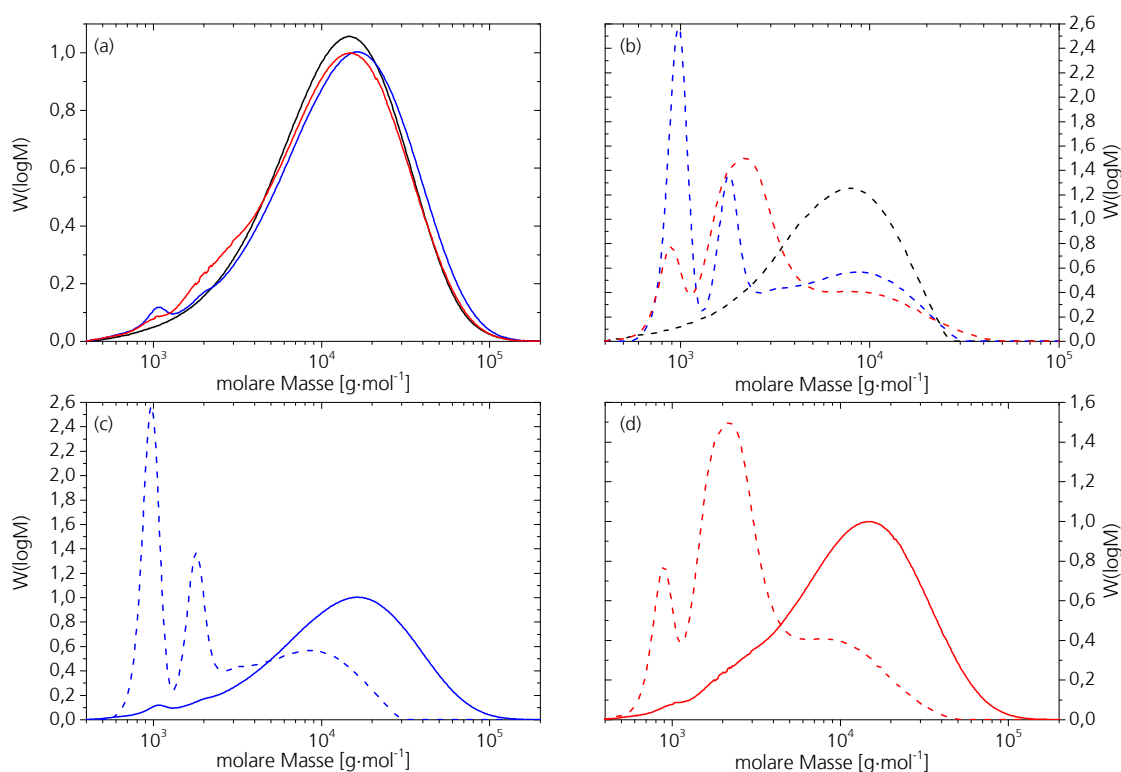


Abbildung 22: Molmassenverteilung von PA 6-Compounds ohne (schwarz) und mit 1,5 Gew.-% OP-1 (blau) und Nigrosin (rot) bestimmt mit einem RI-Detektor (kompakt) und einem UV-Detektor (gestrichelt)

Das Zahlenmittel der molaren Masse M_n nimmt durch die Zugabe von OP-1, aber auch durch Nigrosin, geringfügig ab. Die neuen Peaks in den Molmassenverteilungen eines PA 6-Compounds mit 1,5 Gew.-% OP-1 (Abbildung 22 (c)) bzw. Nigrosin (Abbildung 22 (d)) bei $10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, welche mit einem Brechungsindexdetektor (engl. refractive index detector, RI-Detektor) gemessen wurden, liegen im Bereich der molaren Massen von OP-1 ($1035 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) bzw. Nigrosin ($870 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Der Vergleich mit der Molmassenverteilung, welche mit einem Wellenlängendetektor für ultraviolettes Licht (UV-Detektor) bestimmt wurde (Abbildung 22 (c, d)) bestätigt, dass es sich um die beiden Antinukleierungsmittel handelt. Beide Substanzen beinhalten chromophore Gruppen, welche in der Molmassenverteilung des reinen PA 6 nicht zu sehen sind (Abbildung 22 (b)). Die leichte Abnahme von M_n bei gleichzeitiger Zunahme von M_w hat eine Zunahme der Polydispersität zur Folge.

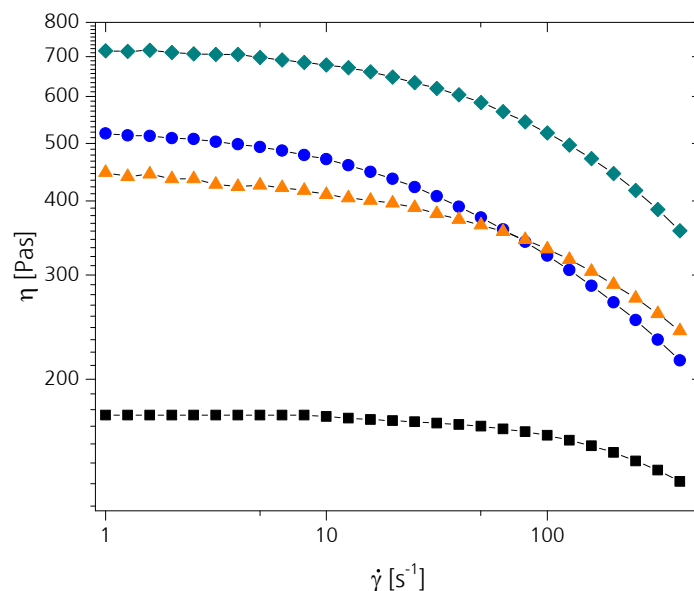


Abbildung 23: Viskosität η in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ von PA 6 (VZ: $150 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$) ohne (orange) und mit Calciumstearat (schwarz), von PA 6 (VZ: $187 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$) ohne Calciumstearat (cyan) und von PA 6 + 1,5-Gew.-% OP-1 (VZ: $172 \text{ ml}\cdot\text{g}^{-1}$) mit Calciumstearat (blau)

Während die Verschiebung der Fließkurve zu höheren Viskositäten mit einer linearen Kettenverlängerung einhergeht, ist durch OP-1 zusätzlich eine deutliche Steigerung der Scherratenabhängigkeit zu beobachten. Durch eine höhere molare Masse verschiebt sich das Ende des newtonschen Bereichs auch zu niedrigeren Schergeschwindigkeiten^[161]. Somit ändert sich der Verlauf der Fließkurve. Die PA 6-Compounds, deren Fließkurven in Abbildung 21 zu sehen sind, wurden bei der Compoundierung zur thermischen und Langzeitstabilisierung mit

einem Stabilisatorpaket versehen. Letzteres enthält unter anderem auch 0,2 Gew.-% Calciumstearat. Neben seiner Wirkung als Säurefänger wird es auch als internes Gleitmittel in Polyamiden eingesetzt. Um zu prüfen, ob die stärkere Scherratenabhängigkeit ein Effekt der höheren molaren Masse ist, werden zusätzlich Fließkurven von zwei unstabilisierten PA 6-Typen mit je einer Viskositätszahl von $150 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ und $187 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ betrachtet (Abbildung 23). Die Absolutwerte der Nullviskosität η_0 sind dementsprechend nicht direkt vergleichbar, da die Viskosität durch das Gleitmittel bei gleicher molarer Masse sinkt. Dennoch bestätigen die Ergebnisse die Erhöhung der molaren Masse durch OP-1 auch im Vergleich zum PA 6 ohne Gleitmittel. Weiterhin wird deutlich, dass die Scherratenabhängigkeit durch OP-1 über den Einfluss der Molmassenerhöhung hinaus vergrößert wird, weil selbst das unstabilisierte PA 6 mit einer Viskositätszahl von $187 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ eine geringere Scherratenabhängigkeit aufweist.

Eine Änderung der Abhängigkeit der Viskosität von der Schergeschwindigkeit wird unter anderem durch die Verzweigung von Polymeren erreicht^[161]. Die Art der Verzweigung und die Länge der Verzweigungen bestimmen dabei, ob die Nullviskosität steigt oder sinkt. Während bei einer sternförmigen Verzweigung der Einfluss auf die Nullviskosität von der Länge der Verzweigungen abhängt, führt eine hochverzweigte Struktur zu einer Abnahme der Nullviskosität. Durch die Einbringung eines Rückgratsegmentes, wie z.B. die Biphenyleinheit des OP-1, wird die Nullviskosität im Allgemeinen erhöht und die Scherratenabhängigkeit der Viskosität des Polymers wird verstärkt. Es kann also abgeleitet werden, dass die Compoundierung von PA 6 mit OP-1 neben einer eventuellen linearen Kettenverlängerung wahrscheinlich zu einer „H“-förmigen Verzweigungsstruktur führt. Vergleichbare Ergebnisse präsentierten Incarnato et al.^[162] für PET-Compounds mit PMDA.

2.1.1.4 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) eignet sich besonders gut zur Untersuchung der Amidgruppen von Polyamiden. Abgeleitet aus den vorangehenden rheologischen Experimenten werden daher FTIR-Spektren von antinukleierten PA 6-Compounds erzeugt, um mögliche Wechselwirkungen zwischen dem Antinukleierungsmittel und den Amidgruppen zu identifizieren.

Abbildung 24 zeigt FTIR-Spektren von PA 6-Compounds ohne und mit OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid in verschiedenen Konzentrationen im Wellenzahlenbereich zwischen 2700 und 3500 cm^{-1} . Die Amid A-Bande bei einer Wellenzahl von 3300 cm^{-1} beschreibt die N-H-Streckschwingung der Amidgruppen des PA 6^[159]. Xu et al.^[163] zeigten durch Messungen in der Schmelze eine Verschiebung der Bande zu höheren Wellenzahlen (3450 cm^{-1}). In der Schmelze existieren keine oder nur sehr gering ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen

zwischen den Amidgruppen. Die Bandenverschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen beim Abkühlen aus der Schmelze kann durch die Schwächung der N-H-Streckschwingung durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit der Carbonylgruppe erklärt werden.

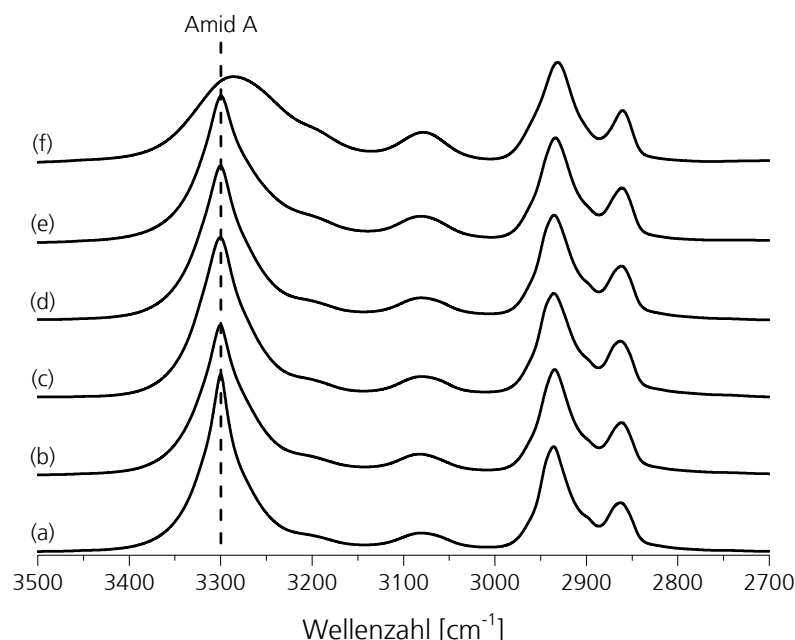


Abbildung 24: FTIR-Spektren von PA 6 (a) ohne und mit (b) 1,5 Gew.-% OP-1, (c) 3,0 Gew.-% Nigrosin, (d) 9,0 Gew.-% Nigrosin, (e) 1,5 Gew.-% Lithiumchlorid und (f) 3,0 Gew.-% Lithiumchlorid im Wellenzahlbereich zwischen 2700 cm^{-1} und 3500 cm^{-1}

Durch die Zugabe von Lithiumchlorid zu PA 6 wird die Amid A-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und es findet eine Verbreiterung des Peaks seitens niedrigerer Wellenzahlen statt (Abbildung 24, Tabelle 5). Die Koordinierung des Anions des Metallsalzes an die Amidgruppe führt zu einer stärkeren Wechselwirkung mit der N-H-Gruppe und somit zu einer größeren Schwächung der N-H-Streckschwingung^[163].

Das untersuchte Nigrosin enthält einen geringen Anteil Eisen und Chlorid. Eisenchlorid alleine erzeugt durch die Koordinierung an die Amidgruppe eine vergleichbare Verschiebung der Amid A-Bande wie Lithiumchlorid^[113]. Eine Koordinierung des Nigrosins bzw. des Eisenchloridanteils kann für den untersuchten Einsatzmengenbereich nicht nachgewiesen werden. Die Bandenlage der PA 6-Compounds mit Nigrosin liegt im Bereich der spektralen Auflösung von 4 cm^{-1} . OP-1 beeinflusst ebenso wenig signifikant die Amid A-Bande von PA 6.

Weiterhin wurden die Amid I-Bande bei einer Wellenzahl von $1632,8\text{ cm}^{-1}$ und die Amid II-Bande bei einer Wellenzahl von $1536,6\text{ cm}^{-1}$ betrachtet. Abbildung 25 zeigt FTIR-Spektren von PA 6-Compounds ohne und mit OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid in verschiedenen Konzentrationen im Wellenzahlenbereich zwischen 1485 und 1700 cm^{-1} . Die Amid I-Bande von PA 6 beschreibt die C=O-Streckschwingung und die Amid II-Bande zum einen die N-H-Deformationsschwingung und zum anderen die C-N-Streckschwingung^[159].

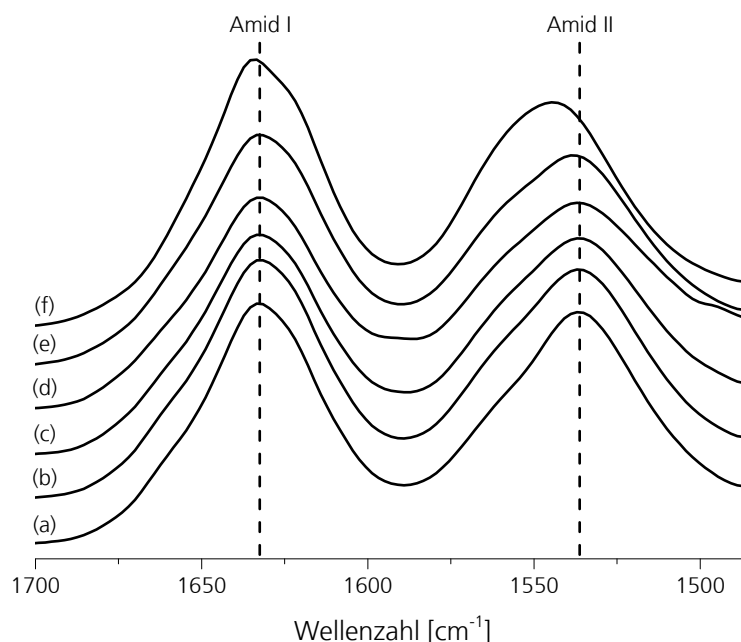


Abbildung 25: FTIR-Spektren von PA 6 (a) ohne und mit (b) 1,5 Gew.-% OP-1, (c) 3,0 Gew.-% Nigrosin, (d) 9,0 Gew.-% Nigrosin, (e) 1,5 Gew.-% Lithiumchlorid und (f) 3,0 Gew.-% Lithiumchlorid im Wellenzahlbereich zwischen 1485 cm^{-1} und 1700 cm^{-1}

Während das Peakmaximum der Amid I-Bande sich in den vorliegenden Ergebnissen durch die Zugabe von Lithiumchlorid zu PA 6 zu höheren Wellenzahlen verschiebt, kann auch gleichzeitig eine Peakverbreiterung und somit ein Anstieg der Peakintensität im Bereich niedrigerer Wellenzahlen beobachtet werden (Abbildung 25, Tabelle 5). Die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen kann mit einer Abnahme wasserstoffbrückegebundener Carbonylgruppen erklärt werden. Der Peakanteil bei niedrigeren Wellenzahlen bedeutet eine Schwächung der C=O-Bindung und kann mit der Koordinierung des Lithiumchlorids an die Amidgruppe begründet werden^[116].

Tabelle 5: IR-Peakpositionen der Amid A-, Amid I und Amid II-Banden sowie die Änderung der Peakkristallisationstemperatur ΔT_{pc} von PA 6 ohne und mit Antinukleierungsmittel (ANM)

ANM	Anteil		Amid A	Amid I	Amid II	ΔT_{pc}
	[Gew.-%]	[Mol.-%]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	[°C]
-	0	0	3300,0	1632,8	1536,6	0
OP-1	1,5	19,7	3300,3	1632,3	1536,6	-5,0
Nigrosin	3,0	37,2	3300,4	1632,6	1536,4	-17,2
	9,0	65,5	3300,3	1632,6	1536,9	-22,5
Lithiumchlorid	1,5	85,7	3299,5	1632,6	1538,1	-17,5
	3,0	92,4	3286,0	1634,1	1544,4	-40,0

Auch die Amid II-Bande wandert durch Lithiumchlorid zu höheren Wellenzahlen. Diese Bandenverschiebung gilt als Indiz für eine Änderung der Konformation der Amidgruppe von trans nach cis. Letzteres geht mit der Koordinierung von Metallhalogeniden an die Amidgruppe einher^[116]. Weder OP-1 noch Nigrosin bewirken eine Verschiebung der Amid I- oder Amid II-Bande.

Eine mögliche ionische Wechselwirkung zwischen dem in Nigrosin enthaltenen Eisenchlorid und den Amidgruppen des PA 6 kann möglicherweise durch den sehr geringen Anteil des Eisenchlorids im Nigrosin nicht detektiert werden. Betrachtet man jedoch die Verzögerung der Kristallisation durch Nigrosin bei einem Massenanteil von 9 % um 22,5 °C und die Verzögerung der Kristallisation durch Lithiumchlorid bei einem Massenanteil von 1,5 % um 17,5 °C so wird klar, dass die Antinukleierungswirkung des Nigrosins nicht durch ionische Wechselwirkungen zu begründen ist (Tabelle 5). Auf Grund der Struktur des OP-1 waren keine ionischen Wechselwirkungen mit dem PA 6 zu erwarten. Dies wurde durch die FTIR-Messungen bestätigt.

2.1.2 Abhängigkeit der Antinukleierungswirkung von der Struktur des Antinukleierungsmittels

Ausgehend von dem Wissen, welche chemischen Mechanismen den Antinukleierungsmechanismus der betrachteten Substanzklassen auslösen, gilt es im Folgenden die Abhängigkeit der Wirksamkeit von der Struktur des Antinukleierungsmittels zu beleuchten. Die Compounds werden anhand der Peakkristallisationstemperatur T_{pc} , welche in DSC-Experimenten mit einer Kühlrate von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ bestimmt wurde, verglichen.

2.1.2.1 Metallhalogenide

Die Antinukleierungswirkung verschiedener Metallhalogenide in PA 6 wird in Abhängigkeit ihrer Kationen und Anionen untersucht. Die Peakkristallisationstemperatur T_{pc} in Abhängigkeit des Kations verschiedener Metallchloride ist in Abbildung 26 dargestellt. Die Kristallisationstemperatur nimmt durch alle betrachteten Metallchloride mit zunehmendem Massenanteil und abnehmender Ladung des Kations ab.

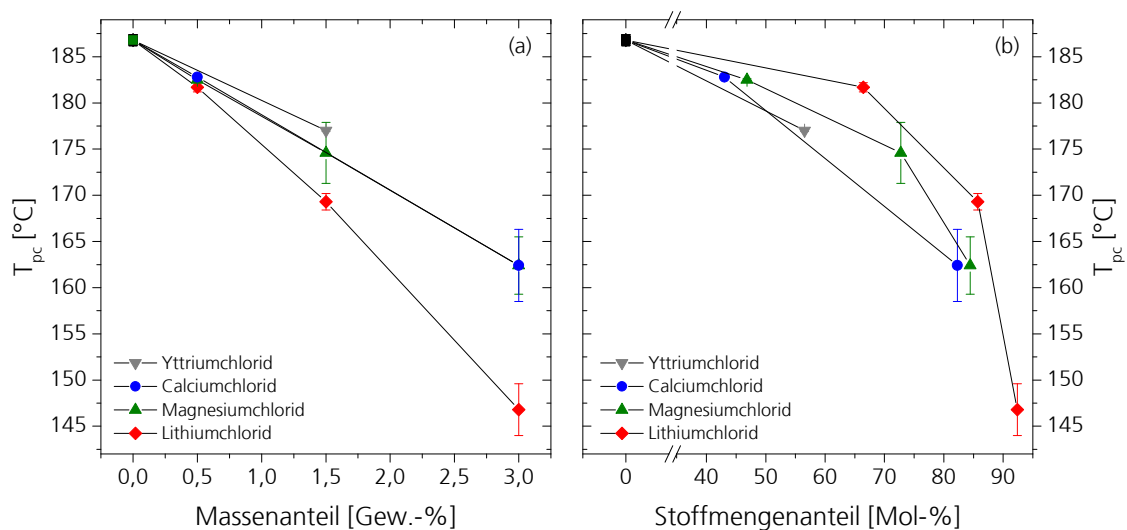


Abbildung 26: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6-Compounds mit Metallchloriden in Abhängigkeit (a) des Massenanteils und (b) des Stoffmengenanteils

Betrachtet man die Antinukleierungswirkung in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils, so wird deutlich, dass die molare Masse einen signifikanten Einfluss auf die Effektivität der Metallchloride hat. Die Wirkung eines Moleküls nimmt tatsächlich mit steigender Ladung zu, d.h. das Metallkation kann damit bei gleichem Stoffmengenanteil an eine größere Anzahl Amidgruppen des Polyamids gleichzeitig koordinieren. Zwischen Metallkationen der gleichen Wertigkeit besteht kein signifikanter Unterschied in der Wirksamkeit.

Die Peakkristallisationstemperatur T_{pc} in Abhängigkeit des Anions verschiedener Lithiumhalogenide ist in Abbildung 27 dargestellt. Die Kristallisationstemperatur nimmt mit zunehmendem Massenanteil ab. Analog dem Vergleich des Einflusses verschiedener Kationen, zeigen auch die Anionen eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Bei gleichem Stoffmengenanteil ist das Bromid effektiver als das Chlorid.

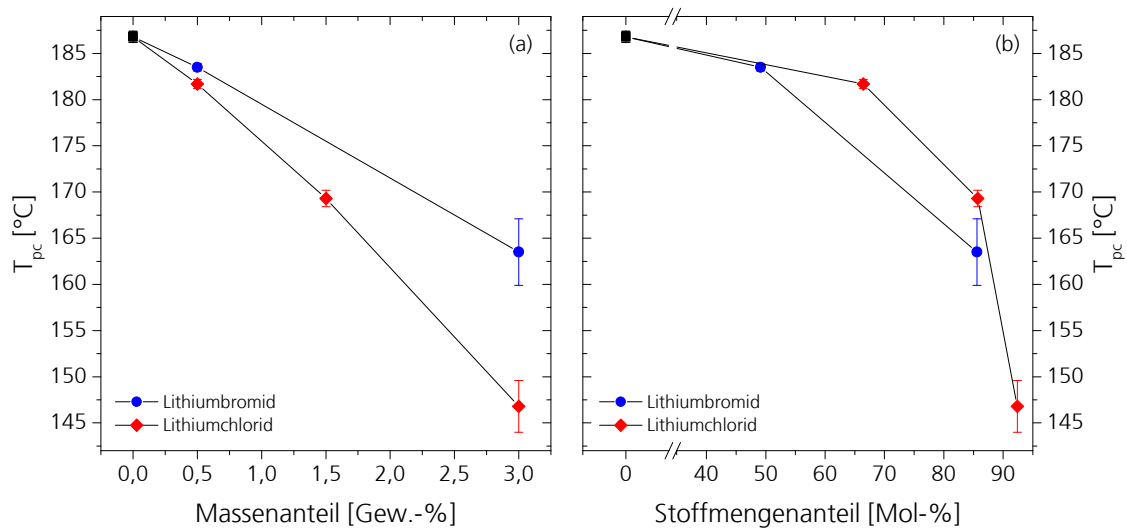


Abbildung 27: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6-Compounds mit Lithiumhalogeniden in Abhängigkeit (a) des Massenanteils und (b) des Stoffmengenanteils

Die Antinukleierungswirkung der Halogenide nimmt also innerhalb des Periodensystems von oben nach unten zu. Die gefundenen Abhängigkeiten entsprechen der Klassifizierung der chaotropen Wirkung von Metallsalzen auf in Wasser gelöste Makromoleküle von Hofmeister^[164]. Auch die Absenkung des Schmelzpunktes von Polyamiden durch Metallhalogenide folgt dieser Gesetzmäßigkeit^[115,116]. Die höhere Wirksamkeit des Bromids gegenüber dem Chlorid kann mit dem größeren Ionenradius, welcher eine geringere Gitterenergie bedeutet, und der damit verbundenen besseren Solvatisierung begründet werden. Bei gegebener Dissoziation der Ionen des Metallhalogenids in PA 6 steigt die Wirksamkeit mit der Anzahl der Ionen pro Stoffmenge. Ein Stoffmengenanteil von 90 %, d. h. ca. ein Metallkation pro PA 6-Molekül, ist notwendig, um die Kristallisationstemperatur drastisch zu senken.

2.1.2.2 Phosphororganische Antioxidantien

Um die Antinukleierungswirkung verschiedener phosphororganischer Antioxidantien in PA 6 zu untersuchen, werden zwei Diphosphite mit unterschiedlichen Substituenten und ein Phosphit sowie dessen Phosphat im Vergleich zu dem Diphosphonit OP-1 (Abbildung 16) betrachtet. Die Strukturformeln der verwendeten organischen Phosphorverbindungen sind in Abbildung 28 dargestellt.

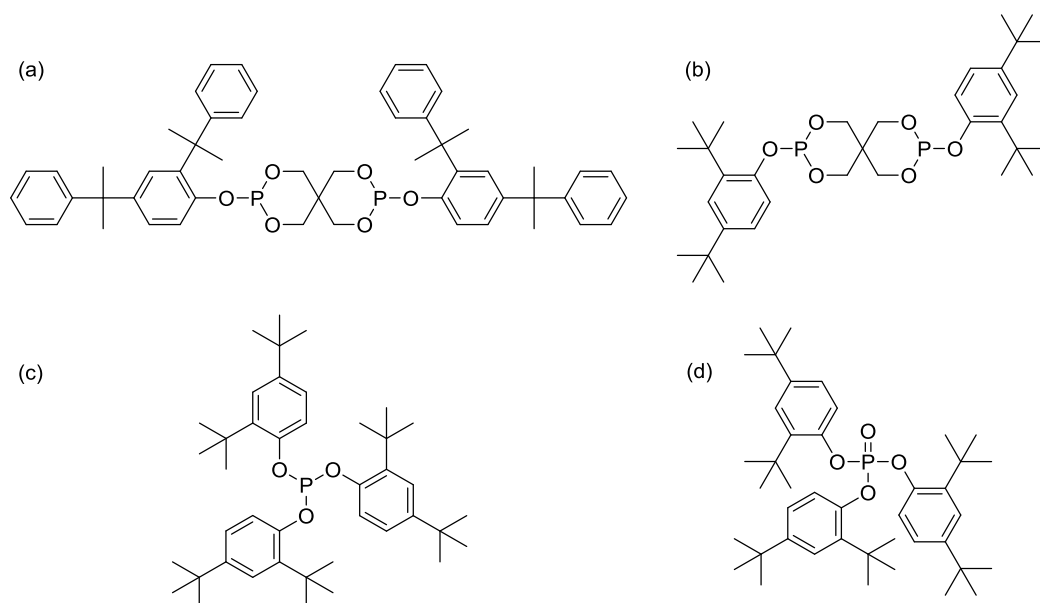


Abbildung 28: Strukturformeln von (a) OP-2, (b) OP-3, (c) OP-4 und (d) OP-5

Zum Nachweis einer Erhöhung der molaren Masse durch die beschriebenen organischen Phosphorverbindungen wird die Schmelze-Volumenfließrate (engl. melt volume-flow rate, MVR) verwendet. Die MVR-Ergebnisse von Compounds mit einem Massenanteil von 1,5 % sind in Tabelle 6 dokumentiert. Eine Steigerung der Viskosität durch die Zunahme der molaren Masse bedeutet eine Abnahme des MVR-Wertes. Der Anstieg des MVR-Wertes des extrudierten PA 6 (PA 6 n. Ex.) im Vergleich zu dem PA 6, welches nicht extrudiert wurde (PA 6 v. Ex.), kann also als verarbeitungsbedingter Molmassenabbau gedeutet werden.

Bei der untersuchten Einsatzmenge bewirken alle untersuchten phosphororganischen Antioxidantien einen Aufbau der molaren Masse, welcher größer ist als der Abbau durch die thermische und mechanische Belastung während der Extrusion. Das OP-5 zeigt keinen Aufbau der molaren Masse. Dies kann mit einer verringerten Reaktivität des Phosphors durch die Erhöhung der Oxidationsstufe begründet werden.

Tabelle 6: MVR-Werte von PA 6 vor und nach der Extrusion sowie PA 6-Compounds mit 1,5 Gew.-% organischen Phosphorverbindungen

Polymer	Organische Phosphorverbindung	MVR [cm ³ ·(10 min) ⁻¹]
PA 6 v. Ex.	-	29,1 (± 0,35)
PA 6 n. Ex.	-	36,6 (± 0,28)
	OP-1	20,5 (± 0,03)
	OP-2	22,6 (± 0,12)
	OP-3	28,1 (± 0,44)
	OP-4	27,8 (± 0,31)
	OP-5	34,4 (± 0,80)

Die Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6-Compounds in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils des Antinukleierungsmittels ist in Abbildung 29 aufgetragen.

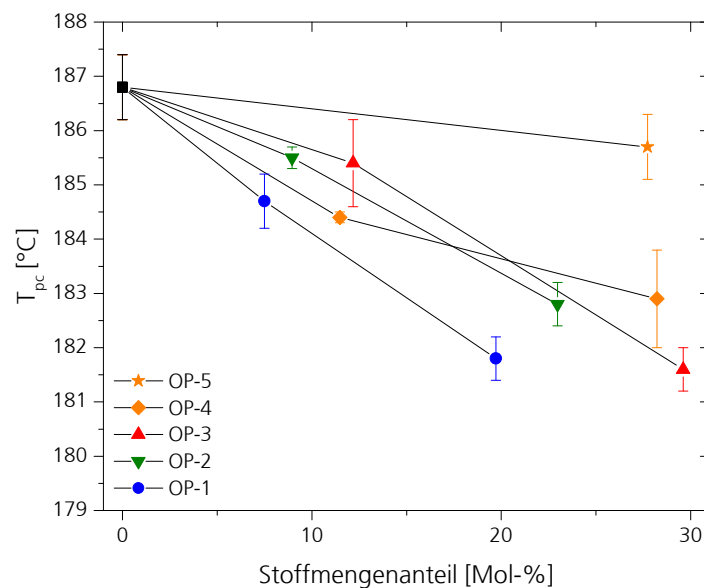


Abbildung 29: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6-Compounds ohne und mit organischen Phosphorverbindungen

Die Kristallisationstemperatur nimmt neben dem Diphosphonit OP-1 auch durch die beiden Diphosphite OP-2 und OP-3 sowie das Monophosphit OP-4 ab. Im Gegensatz zu dem Phosphit OP-4 liegt die Antinukleierungswirkung seines Phosphates OP-5 innerhalb der Standardabweichung der Kristallisationstemperatur des reinen PA 6.

Die Kristallisationsverzögerung durch die beiden Diphosphite OP-2 und OP-3 sowie das Monophosphit OP-4 kann nicht differenziert werden. Jedoch ist die Antinukleierungswirkung des Diphosphonits OP-1 im untersuchten Konzentrationsbereich signifikant besser als die der restlichen Substanzen.

Der Antinukleierungsmechanismus der phosphororganischen Antioxidantien entsteht durch einen Molmassenaufbau in Verbindung mit einer möglichen Ausbildung von Verzweigung. Durch die Oxidation des Phosphits zum Phosphat nehmen die Reaktivität der organischen Phosphorverbindung und somit auch seine Antinukleierungswirkung ab. Daraus abgeleitet ist eine Steigerung der Antinukleierungswirkung durch eine höhere Reaktivität zu erwarten. Diese steht in direkter Verbindung mit der Effizienz des Molmassenaufbaus. Die MVR-Werte der PA 6-Compounds mit 1,5 Gew.-% der Diphosphite OP-2 und OP-3 sowie dem Monophosphit OP-4 liegen über dem des Compounds mit dem Diphosphonit OP-1. Eine Korrelation mit der Antinukleierungswirkung ist also möglich. Die Ausprägung der Antinukleierungseffekte ist zu gering, um eine Beziehung zwischen der Struktur und der Wirksamkeit der beiden Diphosphite und dem Monophosphit herzustellen. Es ist jedoch anzunehmen, dass die Biphenyleinheit des OP-1 die Antinukleierungswirkung begünstigt.

2.1.2.3 Nigrosin

Mit dem Ziel farblose Alternativen zu Nigrosin zu finden, analysierte Takeuchi et al.^[144] eine Vielzahl polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe mit mindestens drei verbundenen aromatischen Ringen auf eine mögliche antinukleierende Wirkung in PA 66. Die effizientesten Verbindungen wiesen strukturelle Ähnlichkeiten zu Nigrosin auf. Die Untersuchungen fanden bei einem Massenanteil der Antinukleierungsmittel von 9 % statt und die Compounds wurden durch Mischen in Lösung erzeugt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Antinukleierung von Polyamiden bei der Verarbeitung in der Schmelze mit geringen Einsatzmengen des Antinukleierungsmittels.

Zur Definition relevanter Strukturmerkmale des Nigrosins (Abbildung 16, b) wurden daher Vergleichsversuche mit dem Hydrochlorid des Nigrosins, verschiedenen Phenazinfarbstoffen, polycyclischen Aromaten mit alternativen Heteroatomen und aromatischen Verbindungen mit weniger als drei kondensierten Aromaten in PA 6 eingearbeitet. Die Strukturformeln der verwendeten Verbindungen sind in Abbildung 30 dargestellt.

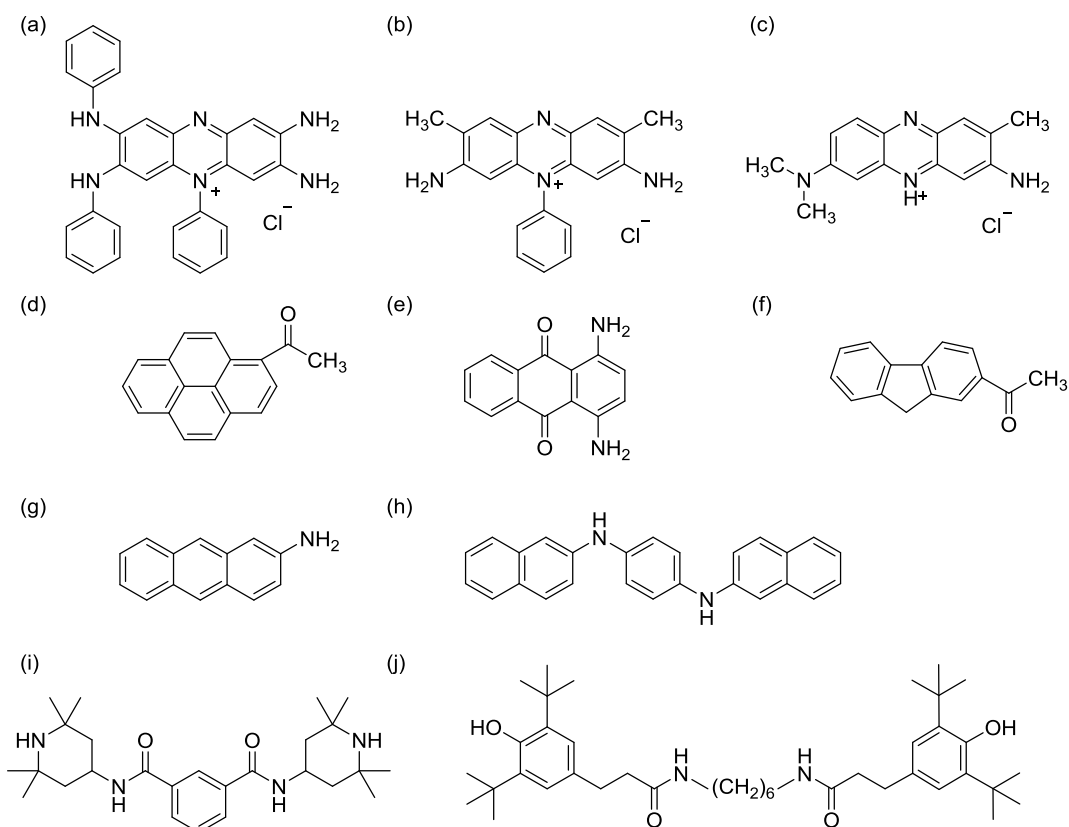


Abbildung 30: Strukturformeln von (a) Indulin 3B, (b) Safranin T, (c) Neutral Rot, (d) 1-Acetylpyren, (e) 1,4-Diaminoanthracinon, (f) 2-Acetylfluoren, (g) 2-Aminoanthracen, (h) N,N'-Naphthyl-p-phenyldiamin, (i) 1,3-Benzendicarboxamid,N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny) und (j) N,N'-Hexan-1,6-diyl-bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid))

Wird das Polyamid mit dem Antinukleierungsmittel in der Schmelze gemischt, so muss neben den strukturellen Eigenschaften vor allem die thermische Stabilität der Verbindung betrachtet werden. Es wurden daher die Zersetzungstemperaturen T_z sowie die Schmelztemperaturen T_m der verwendeten Substanzen mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt (Tabelle 7).

Alle verwendeten aromatischen Verbindungen, außer dem 2-Aminoanthracen, sind bis zur Verarbeitungstemperatur des PA 6 stabil. Die Zersetzungstemperaturen von Safranin T und 2-Acetylfluoren liegen mit 252 °C bzw. 258 °C im Bereich der Verarbeitungstemperatur des PA 6 von 260 °C. Aufgrund der niedrigen Verweilzeiten während der Verarbeitung im Extruder werden diese beiden Verbindungen als thermisch stabil betrachtet.

Tabelle 7: Schmelztemperaturen T_m und Zersetzungtemperaturen T_z verschiedener aromatischer Verbindungen bestimmt mit einer DSC-/TGA-Kopplung bei einer Heizrate von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ in O_2

Aromatische Verbindung	T_m [°C]	T_z [°C]
Nigrosin	-	399,8
Indulin 3B	-	337,6
Safranin T	-	251,9
Neutral Rot	-	233,2
1-Acetylpyren	88,8	304,9
1,4-Diaminoantrachinon	260,6	269,2
2-Acetylfluoren	131,4	258,0
2-Aminoanthracen	236,4	234,7
N,N'-Naphthyl-p-phenylendiamin	175,0	335,2
1,3-Benzendicarboxamid,N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)	273,3	352,6
N,N'-Hexan-1,6-diyl-bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionamid))	158,5	340,0

Um den Einfluss des Salzcharakters des Nigrosins zu untersuchen, wurde alternativ zur freien Base des Nigrosins das Hydrochlorid verwendet. Die Auftragung der Peakkristallisationstemperatur in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils in Abbildung 31 zeigt, dass der Salzcharakter des Nigrosins die Antinukleierungswirkung nicht beeinflusst.

Phenazinfarbstoffe, welche strukturell dem Nigrosin sehr ähnlich sind, wie das Indulin 3B, das Safranin T und das Neutral Rot, erzeugen ebenfalls eine Verzögerung der Kristallisation. Diese ist jedoch wesentlich geringer als die des Nigrosins (Abbildung 31). Eine Ableitung dieser drei Substanzen in Bezug auf den Einfluss der Anzahl der Heteroatome bzw. der Aminogruppen oder der aromatischen Substituenten kann auf Grund der geringen Unterschiede der Antinukleierungswirkung nicht vorgenommen werden.

Der Vergleich in Abbildung 32 demonstriert, dass eine ausreichende thermische Stabilität mit der Antinukleierungswirkung im Zusammenhang steht. 2-Aminoanthracen erzeugt keine signifikante Antinukleierungswirkung, obwohl es aus drei kondensierten Aromaten besteht und eine Aminogruppe enthält. Seine Zersetzungstemperatur liegt jedoch unterhalb der Verarbeitungstemperatur des PA 6.

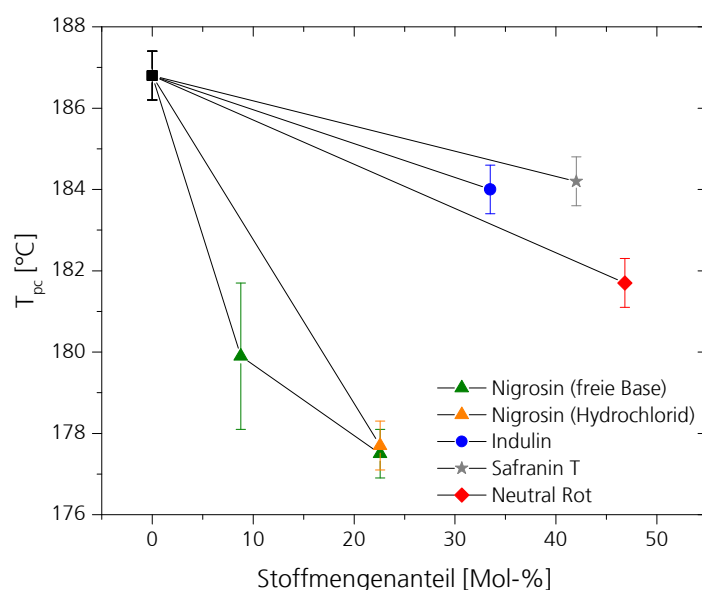


Abbildung 31: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6 mit verschiedenen Phenazinfarbstoffen in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils

1-Acetylpyren und 2-Acetylfluoren weisen keinen Antinukleierungseffekt auf, das 1,4-Diaminoanthrachinon jedoch schon (Abbildung 32, (a)). Es könnte also angenommen werden, dass das Vorhandensein von Aminogruppen eine Voraussetzung für die Antinukleierungswirkung ist. Jedoch unterscheiden sich die Substanzen auch bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften. 1-Acetylpyren und 2-Acetylfluoren schmelzen bereits deutlich unterhalb der Kristallisationstemperatur des PA 6. Der höhere Schmelzpunkt des 1,4-Diaminoanthrachinon steht natürlich auch in Zusammenhang mit den größeren intermolekularen Kräften zwischen den Anthrachinonmolekülen durch die Aminogruppen.

Aromatische Verbindungen mit weniger als 3 kondensierten Aromaten erzeugen nur einen geringen bis keinen Antinukleierungseffekt (Abbildung 32, (b)). Während das N,N'-Naphthyl-p-phenylendiamin mit 2 kondensierten Aromaten noch eine geringe Absenkung der Kristallisationstemperatur bewirkt, haben weder das N,N'-Hexan-1,6-diyl-bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionamid)), noch das 1,3-Benzendicarboxamid, N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl) einen eindeutigen Einfluss auf die Kristallisationstemperatur.

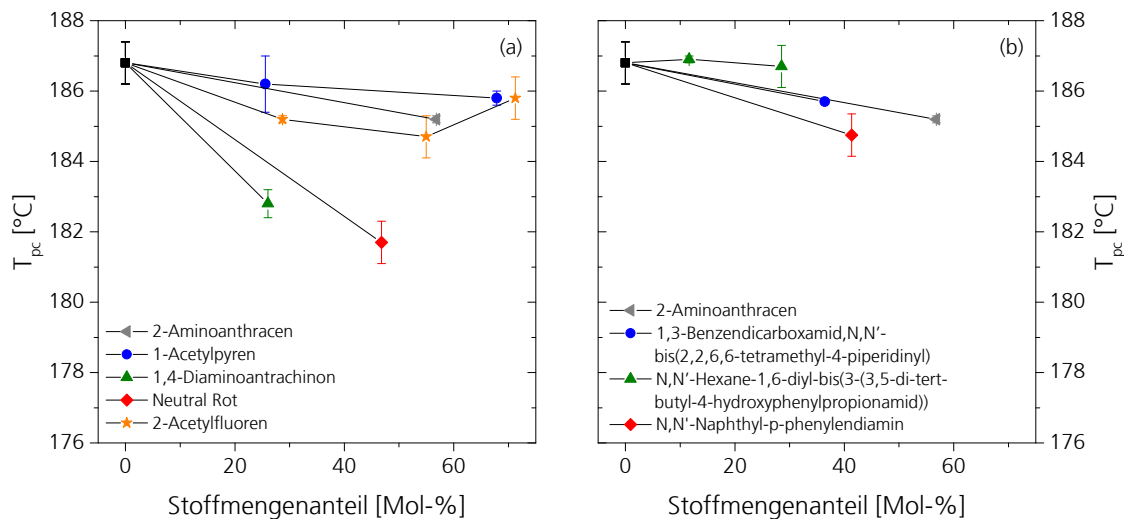


Abbildung 32: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6 mit (a) polycyclischen Verbindungen mit mehr als 3 kondensierten Ringen und (b) aromatischen Verbindungen mit weniger als 2 kondensierten Ringen in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils

Aus den vorliegenden Ergebnissen können einige grundsätzliche Anforderungen an die Struktur der aromatischen Verbindung für den Einsatz als Antinukleierungsmittel abgeleitet werden. Die Verbindung muss bis zur Verarbeitungstemperatur des PA 6 thermisch stabil sein. In Bezug auf den Einfluss der Heteroatome kann keine klare Ableitung getroffen werden, jedoch wird durch sie die thermische Stabilität gesteigert. Besonders effektiv sind Verbindungen, deren Schmelzpunkt oberhalb der Verarbeitungstemperatur des PA 6 liegt. Der Schmelzpunkt steigt in der Regel mit der molaren Masse und der Molekülgröße sowie der Polarität der Verbindung. Weiterhin kann die Antinukleierungswirkung durch einen höheren Kondensationsgrad gesteigert werden. Takeuchi et al. ^[144] zeigte mit seinen Ergebnissen in Abhängigkeit des Massenanteils ein Optimum der Kristallisationsverzögerung bei 3 kondensierten Ringen. Betrachtet man dahingegen den Stoffmengenanteil, so wird klar, dass die Wirkung mit einem höheren Kondensationsgrad zunimmt.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Takeuchi et al. ^[144] konnte keine Steigerung der Kristallisationsverzögerung durch die Verwendung eines Hydrochlorids erzielt werden. Möglicherweise begünstigt der Salzcharakter den Compoundherstellungsprozess in Lösung. Unter Betrachtung dieser Ableitungen wird klar, warum das sperrige und starre Nigrosin, mit im Mittel 8 kondensierten Aromaten, eine bessere Wirksamkeit als die Vergleichssubstanzen aufweist.

2.1.3 Fazit zu den Mechanismen der Antinukleierung

Die Antinukleierungsmittel OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid sind selektiv wirksam in Polyamiden. Dabei spielen die Amidgruppen und die Aminoendgruppen eine zentrale Rolle.

Lithiumchlorid bewirkt in PA 6 eine Zunahme der Glasübergangstemperatur T_g und der Scherviskosität η . Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Acierno et al.^[158] und La Mantia et al.^[165] und kann durch die ionischen Wechselwirkungen des Metallhalogenids mit den Amidgruppen des PA 6 begründet werden. Die Bandenverschiebungen im FTIR-Spektrum bestätigen diese Wechselwirkungen. Die daraus entstehende labile Vernetzung bewirkt die Antinukleierung durch Lithiumchlorid im Speziellen und durch Metallhalogenide im Allgemeinen.

Damit Metallhalogenide ihre Wirkung entfalten können, müssen sie im Polymer dissoziieren. Tun sie das nicht, wie beispielsweise in PET, können sie sogar als Nukleierungsmittel wirken. Die Untersuchungen zum Einfluss der Kombination von Kation und Anion auf die Antinukleierungswirkung haben ergeben, dass eine hohe Ladungszahl pro Molekül von Vorteil ist. Bei der Betrachtung gleicher Stoffmengenanteile steigt damit die Wahrscheinlichkeit, an Amidgruppen zu koordinieren. Andererseits steigt die Dissoziationsfähigkeit des Metallhalogenids durch die Zunahme des Ionenradius, d. h. durch eine kleinere Gitterenergie. Auch die Absenkung des Schmelzpunktes von Polyamiden durch Metallhalogenide folgt diesen Gesetzmäßigkeiten^[115,116]. Für den Einsatz von Metallhalogeniden als Antinukleierungsmittel ist jedoch die molare Masse des Metallhalogenids zu berücksichtigen. Bei gleichen Massenanteilen bietet Lithiumchlorid die größte Antinukleierungswirkung.

Der Phosphor des OP-1 dient als aktives Zentrum einer Kettenverlängerung des PA 6 durch eine nukleophile Substitutionsreaktion. Dabei kann neben dem Oxidationsprodukt des OP-1 eine lineare Kettenverlängerung und eine „H“-förmige Verzweigungsstruktur entstehen. Dies bestätigen die Untersuchung der Scherrheologie und die Bestimmung der molaren Masse. Durch OP-1 nimmt die molare Masse über das Maß des verarbeitungsbedingten Molmassenabbaus zu. Außerdem wird ein Anstieg der Scherratenabhängigkeit der Schmelzviskosität beobachtet.

Die Antinukleierungswirkung der phosphororganischen Antioxidantien steht in direktem Zusammenhang mit ihrer kettenverlängernden Wirkung. Es konnte eine Korrelation zwischen dem Abfall des MVR-Wertes und der Antinukleierungswirkung gefunden werden. Durch die gesteigerte molare Masse in Verbindung mit der Ausbildung von Verzweigungen wird die Kettenbeweglichkeit eingeschränkt, dies kann die Kristallisation verzögern. Die besten Ergebnisse wurden mit dem Diphosphonit OP-1 erzielt. Möglicherweise begünstigt die Biphenyleinheit die Einschränkung der Kettenbeweglichkeit zusätzlich und somit die

Antinukleierung. Durch OP-1 kann also die Kristallisation von PA 6 verzögert und gleichzeitig die Verarbeitbarkeit in der Schmelze im Bereich üblicher Scherraten gewährleistet werden.

Durch Nigrosin steigt die Scherviskosität von PA 6 bei niedrigen Scherraten, ohne einen parallelen Anstieg der molaren Masse. Dieses Verhalten wird häufig bei gefüllten Compounds beobachtet, in denen der Füllstoff eine Wechselwirkung mit der Matrix besitzt^[159]. Nigrosin kann durch seine Aminogruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Säureendgruppen bzw. dem Sauerstoffatom der Amidgruppe des PA 6 ausbilden. Außerdem wurde ein geringer Anteil Eisen und Chlorid im Nigrosin gefunden, welcher zu ionischen Wechselwirkungen mit den Amidgruppen des Nigrosins führen kann. Untersuchungen der Compounds mittels FTIR-Spektroskopie und Vergleichsversuche mit dem Hydrochlorid des Nigrosins haben allerdings ergeben, dass mögliche ionische Wechselwirkungen zwischen Nigrosin und den Amidgruppen des PA 6 keine Rolle für die Antinukleierungswirkung des PA 6 spielen. Der nur sehr geringe Anstieg der Glasübergangstemperatur bei niedrigen Massenanteilen des Nigrosins in PA 6 bestätigt weiterhin, dass die Antinukleierungswirkung des Nigrosins nicht alleine durch intermolekulare Kräfte zwischen Nigrosin und Polyamid hervorgerufen wird.

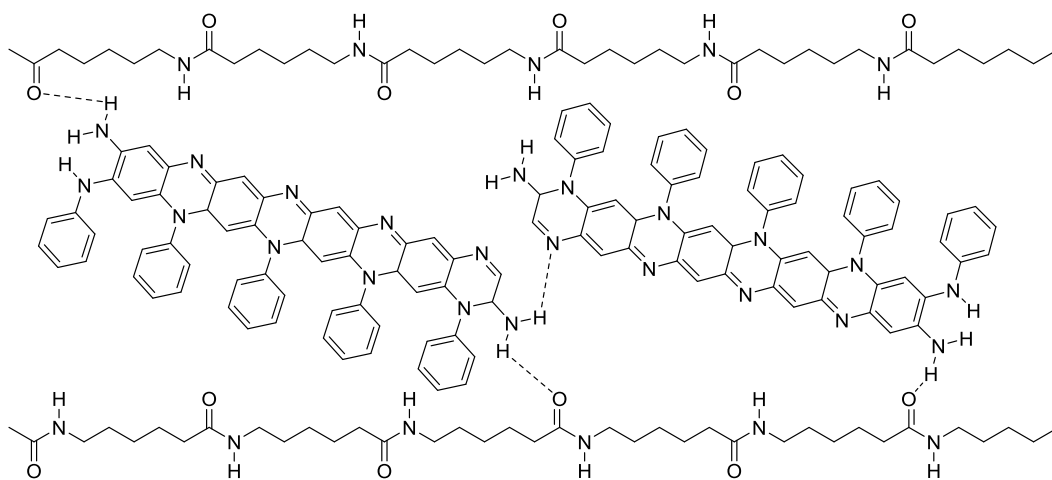


Abbildung 33: Mögliche Behinderung der Kettenanlagerung des PA 6 durch Nigrosin

Die sperrige, starre Struktur hat sich neben einer ausreichenden thermischen Stabilität als Voraussetzung für die Antinukleierung herausgestellt. Die zuvor benannte Fließgrenze kann entweder alleine durch die Struktur des Nigrosins oder auch durch Wechselwirkungen zwischen den Nigrosinmolekülen und eine damit verbundene Netzwerkstruktur hervorgerufen werden. Dies ist in Abbildung 33 dargestellt. Die Kristallisation wird also durch die Behinderung der Kettenanlagerung verzögert. Ob die Störung der Kettenanlagerung die Keimbildung oder das Keimwachstum beeinflusst, soll unter anderem im folgenden Kapitel geklärt werden.

2.2 Kristallisationskinetik antinukleierter Polyamid Compounds

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Antinukleierungsmittel OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid auf die Kristallisationskinetik von PA 6 unter isothermen und nicht-isothermen Bedingungen analysiert sowie der Einfluss auf die Keimbildung und das Keimwachstum identifiziert.

2.2.1 Isotherme Kristallisation

Um die Antinukleierungswirkung in Abhängigkeit der Temperatur zu bestimmen, wurden DSC-Messungen bei 4 verschiedenen isothermen Kristallisationstemperaturen T_c mit einem Abstand von $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Aus den Thermogrammen wird der relative volumetrische Kristallinitätsgrad V_c nach Formel (6) berechnet. In Abbildung 34 ist V_c in Abhängigkeit der Zeit t aufgetragen.

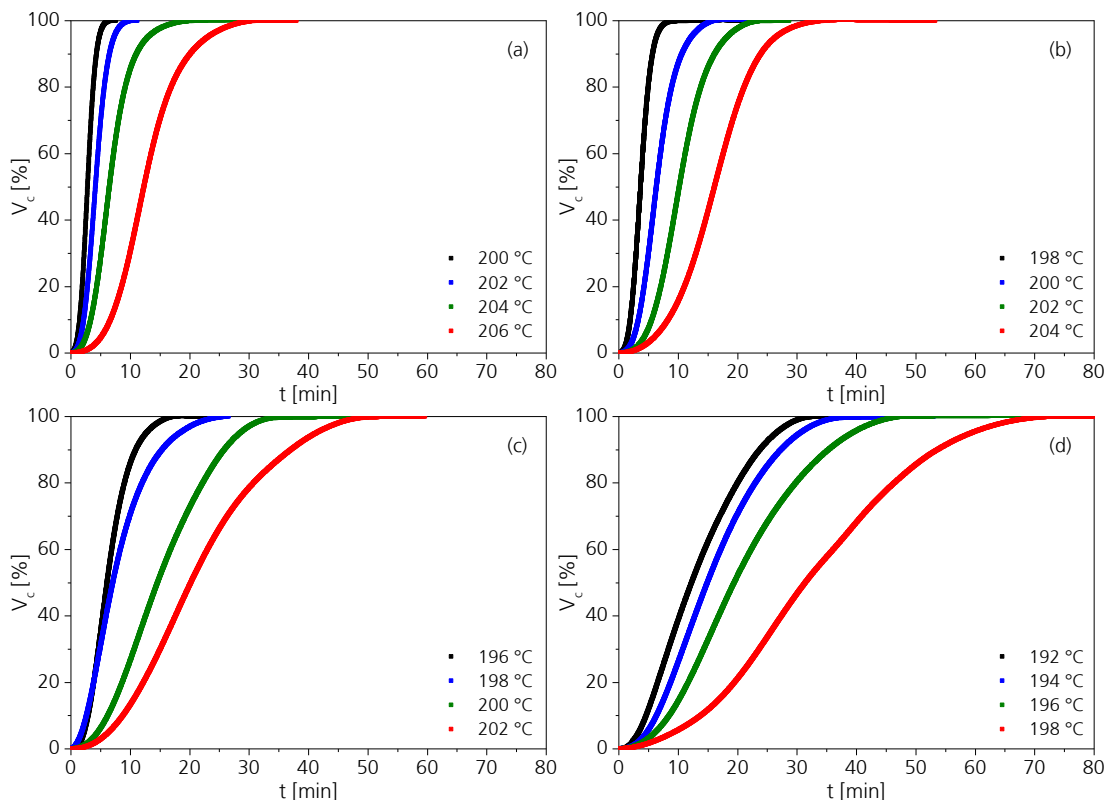


Abbildung 34: Relative volumetrische Kristallinität V_c von PA 6 (a) ohne und mit 1,5 Gew.-% (b) OP-1, (c) Nigrosin und (d) Lithiumchlorid für verschiedene isotherme Kristallisationstemperaturen T_c in Abhängigkeit der Zeit t

Die Messung der Thermogramme war begrenzt durch ein verfrühtes Einsetzen der Kristallisation bei niedrigen Isothermtemperaturen und einen geringen und damit schlecht detektierbaren Wärmestrom bei hohen Isothermtemperaturen. Letzteres ist vor allem bei den antinukleierten Compounds von Relevanz, weil sich durch die Kristallisationsverzögerung das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit zu niedrigeren Temperaturen verschiebt.

Aus Abbildung 34 kann die Zeit bis zum Erreichen der relativen Kristallinität von 50 % $t_{0,5}$ bestimmt werden. Sie ist ein Maß für die Geschwindigkeit des Kristallisationsvorgangs. Die Zeit bei der die Kristallisation einsetzt t_0 , d.h. die Zeit 0 in Abbildung 34, beschreibt die Verzögerung der Kristallisation. Die Keimwachstumsrate G ist proportional zum Kehrwert von $t_{0,5}$ ^[20]:

$$G \sim (t_{0,5})^{-1}. \quad (15)$$

Die Gleichsetzung der beiden Werte ist nicht zulässig, da $t_{0,5}$ neben dem Keimwachstum auch die Keimbildung beschreibt. Der Wert $(t_{0,5})^{-1}$ eignet sich jedoch sehr gut zur Beschreibung der Kristallisationsrate und ist daher in Tabelle 8 dokumentiert und in Abbildung 35 neben t_0 für PA 6-Compounds ohne und mit 1,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel dargestellt.

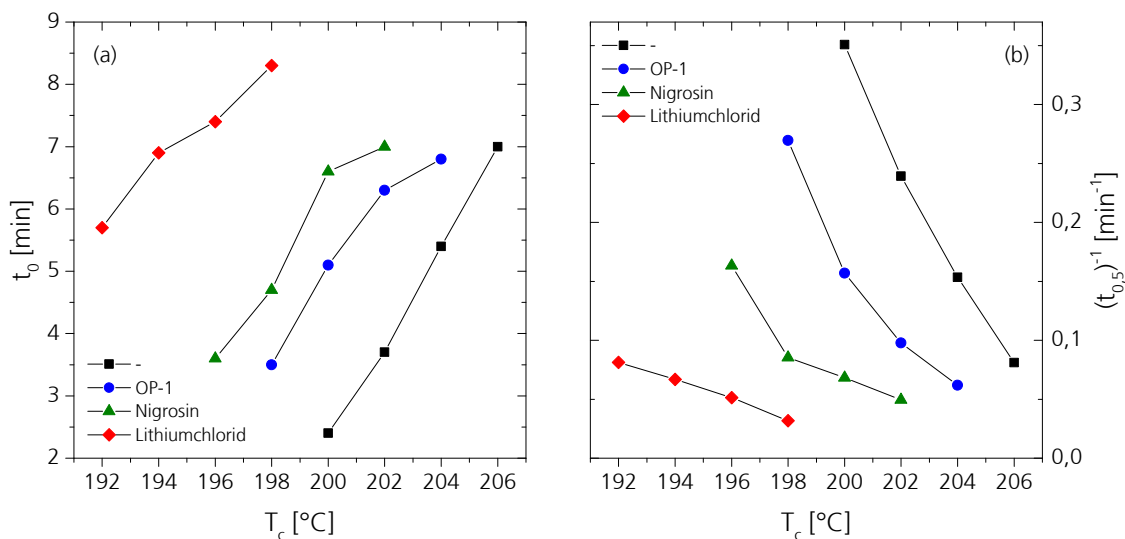


Abbildung 35: Die Zeit bis zum Einsetzen der Kristallisation t_0 (a) und die Kristallisationsrate $(t_{0,5})^{-1}$ (b) von PA 6 ohne und mit 1,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel in Abhängigkeit der isothermen Kristallisationstemperaturen T_c

Tabelle 8: Kennwerte der isothermen Kristallisation

Antinukleierungsmittel	T_c [°C]	t_0 [min]	$t_{0,5}^a$ [min]	$t_{0,5}^b$ [min]	$(t_{0,5})^{-1}$ [min ⁻¹]	n [-]	K [min ⁻¹]
-	200	2,4	2,85	2,86	0,35	2,97	0,0306
	202	3,7	4,18	4,19	0,24	2,93	0,0104
	204	5,4	6,52	6,58	0,15	2,82	0,0034
	206	7,0	12,34	12,44	0,08	3,02	0,0003
OP-1	198	3,5	3,71	3,72	0,27	2,97	0,0140
	200	5,1	6,37	6,40	0,16	2,88	0,0033
	202	6,3	10,23	10,32	0,10	3,07	0,0005
	204	6,8	16,15	16,18	0,06	2,78	0,0003
Nigrosin	196	3,6	6,12	6,18	0,16	2,20	0,0126
	198	4,7	11,72	11,66	0,09	2,10	0,0040
	200	6,6	14,64	14,70	0,07	2,20	0,0019
	202	7,0	20,24	20,47	0,05	2,24	0,0008
Lithiumchlorid	192	5,7	12,30	12,43	0,08	1,92	0,0055
	194	6,9	14,95	15,01	0,07	2,21	0,0017
	196	7,4	19,47	19,80	0,05	2,23	0,0009
	198	8,3	31,45	31,16	0,03	2,18	0,0004

a: bestimmt aus Abbildung 34, b: berechnet nach Formel (15)

Die Zeit bis zum Einsetzen der Kristallisation t_0 nimmt mit der Unterkühlung, also der Differenz zwischen der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 und der Isothermtemperatur ab. Im Vergleich zu unmodifiziertem PA6 wird die Kristallisation durch OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid verzögert. Den größten Effekt zeigt Lithiumchlorid und den geringsten das Diphosphonit OP-1. Die Kristallisationsrate $(t_{0,5})^{-1}$ nimmt mit abnehmender Isothermtemperatur zu und durch die Antinukleierungsmittel in der Reihenfolge OP-1, Nigrosin, Lithiumchlorid ab. Bei 200 °C sinkt die Kristallisationsrate durch Lithiumchlorid in etwa um den Faktor 10. Die untersuchten Antinukleierungsmittel verzögern und verlangsamen die Kristallisation also gleichermaßen. Weiterhin verringert sich durch Nigrosin und Lithiumchlorid die Abhängigkeit der Kristallisationsrate von der Unterkühlung, d. h. umso größer die Unterkühlung ist, desto ausgeprägter ist der Antinukleierungseffekt.

2.2.1.1 Kinetikanalyse basierend auf der Avrami-Gleichung

Die Analyse der Kristallisationskinetik wird im Folgenden mit Hilfe der Avrami-Gleichung durchgeführt. Durch doppeltes Logarithmieren von Formel (8) kann diese linearisiert werden:

$$\log[-\ln[1 - V_c(t)]] = \log(K) + n \cdot \log(t) . \quad (16)$$

Trägt man den linken Term der Gleichung gegen den Logarithmus der Zeit t auf, so erhält man die Avrami-Darstellung gemäß Abbildung 36. Die Verwendung der Avrami-Gleichung setzt einen linearen Zusammenhang voraus. Daher kann nur der Bereich der Primärkristallisation beschrieben werden. Die Kurvenanpassung wurde im Bereich zwischen 3 % und 75 % relativer volumetrischer Kristallinität V_c durchgeführt. Das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt für alle Kurvenanpassungen über 0,999 und bestätigt somit eine hohe Güte der Anpassung an die vorliegenden Datensätze.

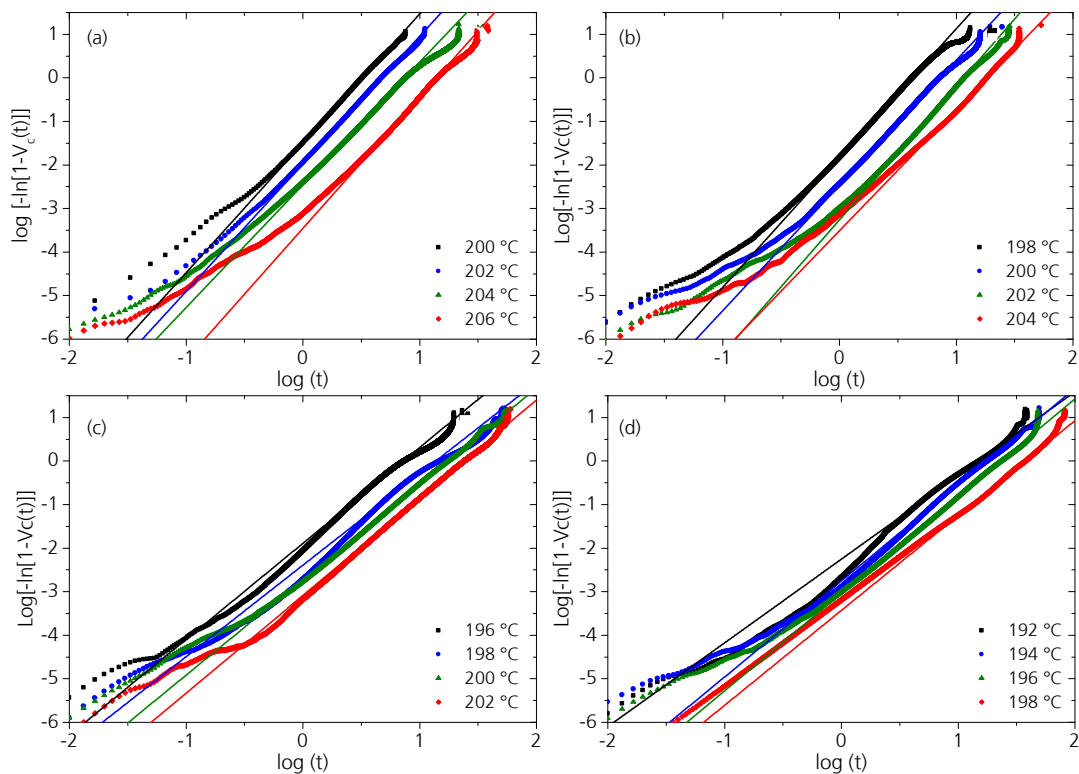


Abbildung 36: Avrami-Darstellung von $\log [-\ln (1-V_c(t))]$ in Abhängigkeit von $\log (t)$ von PA 6 (a) ohne und mit je 1,5 Gew.-% (b) OP-1, (c) Nigrosin und (d) Lithiumchlorid für verschiedene Isothermttemperaturen

Durch die lineare Anpassung der Kurve konnten die Wachstumsratenkonstante K als Achsenabschnitt und der Avrami-Exponent n als Steigung bestimmt werden (Tabelle 8). Mit diesen beiden Parametern ist es möglich, die Zeit bis zum Erreichen der relativen Kristallinität von 50 % zu berechnen ^[166]:

$$t_{0,5} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{\frac{1}{n}}. \quad (17)$$

Die berechneten Werte für $t_{0,5}$ stimmen mit den experimentellen Werten sehr gut überein (Tabelle 8). Dies validiert die Darstellung der Datensätze durch die Avrami-Gleichung.

Die Wachstumsratenkonstante K nimmt mit abnehmender Isothermtemperatur zu und durch die Antinukleierungsmittel in der Reihenfolge OP-1, Nigrosin, Lithiumchlorid ab. Sie verhält sich also analog der Kristallisationsrate $(t_{0,5})^{-1}$. Dahingegen ist der Avrami-Exponent n unabhängig von der Isothermtemperatur. Er liegt für unmodifiziertes PA 6 zwischen 2,82 und 3,02 und bestätigt somit die Ergebnisse von Hinrichsen et al. ^[167], welche von einem Avrami-Exponenten von 3 berichteten. Das Kristallwachstum von PA 6 ist sphärolithisch ^[4]. Mit dem Avrami-Exponenten kann die Keimbildung also als heterogen gedeutet werden. OP-1 hat keinen signifikanten Einfluss auf den Avrami-Exponenten. Durch die Zugabe von Nigrosin und Lithiumchlorid zu PA 6 sinkt n jedoch auf mittlere Werte von 2,2 bzw. 2,1. Die Interpretation des Avrami-Exponenten setzt in der Regel ganzzahlige Werte oder Brüche voraus. Die Abnahme des Avrami-Exponenten kann zum einen mit einer Abnahme der Dimensionalität des Kristallwachstums erklärt werden. Andererseits sinkt n auch wenn das Keimwachstum nicht linear sondern diffusionskontrolliert verläuft. Wahrscheinlich ist eine Mischung aus beidem anzunehmen.

Das makrokinetische Modell von Avrami liefert nur allgemeine Kenntnisse über den Kristallisationsprozess. Zur detaillierteren Analyse müssen der Keimbildungsexponent K_g und die Aktivierungsenergie für den Kettentransport U^* nach Hoffman und Lauritzen betrachtet werden.

2.2.1.2 Kinetikanalyse nach Hoffman und Lauritzen

Zur Charakterisierung des Kristallwachstums in Abhängigkeit der Temperatur kann das klassische Kinetik-Modell nach Hoffman und Lauritzen ^[20,29] verwendet werden. Durch Logarithmieren von Formel (4) wird diese linearisiert:

$$\ln G + \frac{U^*}{R \cdot (T_c - T_\infty)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{T_c \cdot (T_m^0 - T_c) f}. \quad (18)$$

G ist die Keimwachstumsrate, welche in der Regel aus polarisationsmikroskopischen Aufnahmen durch Messung des Wachstums von Sphärolithradien in Abhängigkeit der Zeit bestimmt wird und beschreibt das reine Keimwachstum. Alternativ kann auch der Kehrwert von $t_{0,5}$ verwendet

werden^[168]. Dabei ist zu beachten, dass dieser Wert neben dem Keimwachstum auch die Primärkristallisation beinhaltet. Die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion der Polymerkette zur Kristallwachstumsfront U^* beträgt $6276 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ [20,168]. T_∞ ist die Temperatur bei der die Kettenbeweglichkeit zum Erliegen kommt. Sie liegt 30°C unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g , welche in Kapitel 2.1.1.2 ermittelt wurde.

Um die Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 für die zu untersuchenden Compounds zu ermitteln, wurde der Ansatz nach Hoffman und Weeks^[169] verwendet. Er beschreibt den Zusammenhang zwischen T_m und T_c mit der folgenden Formel:

$$T_m = \frac{T_c}{2 \cdot \omega} + T_m^0 \cdot \left(1 - \frac{1}{2\omega}\right). \quad (19)$$

Der Faktor ω steht für das Verhältnis der Dicke der Lamelle zur Dicke des Keims während der Kristallisation, ist immer größer oder gleich 1 und muss zur Verwendung der Formel konstant sein. Um T_m^0 zu bestimmen, trägt man die Schmelztemperatur, welche nach dem isothermen Kristallisationsschritt gemessen wurde, über der Isothermtemperatur auf (Abbildung 37). Bei PA 6 muss prinzipiell zwischen der Schmelztemperatur der α -Modifikation und der γ -Modifikation unterschieden werden. Diese liegen in den gemessenen Thermogrammen jedoch zu nahe beieinander für eine Differenzierung. Daher wird mit einem Mittelwert gerechnet.

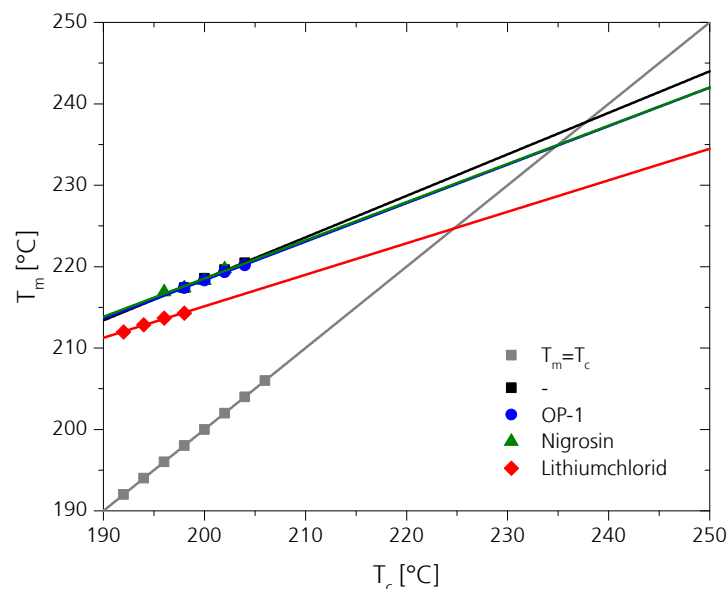


Abbildung 37: Hoffman-Weeks-Darstellung zur Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 von PA 6 ohne und mit 1,5 Gew.-% OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid

Durch Extrapolation auf die Gerade von $T_m = T_c$ erhält man am Schnittpunkt T_m^0 . Die Gleichgewichtsschmelztemperatur des verwendeten PA 6 beträgt 237,7 °C und die der Compounds mit OP-1 und Nigrosin 234,8 °C bzw. 234,9 °C. Die Schmelzpunktniedrigung durch die beiden Antinukleierungsmittel kann mit dem Verdünnungseffekt der Substanzen in PA 6 erklärt werden^[158,170]. Durch Lithiumchlorid sinkt T_m^0 jedoch auf einen Wert von 224,7. Die Abnahme von T_m^0 durch Lithiumchlorid bestätigt die Ergebnisse von Bianchi et al.^[119]. Die geringere Gleichgewichtsschmelztemperatur bedeutet, dass die Lamellendicke des PA 6 durch Lithiumchlorid abnimmt.

Trägt man nun den linken Term von Formel (18) über der Variablen des rechten Terms auf, so erhält man für die betrachteten PA 6-Compounds ohne und mit Antinukleierungsmittel die Darstellung in Abbildung 38. Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt können die Parameter G_0 und K_g ermittelt werden. Der Keimbildungsexponent K_g beträgt für reines PA 6 $16,5 \cdot 10^4 \text{ K}^2$. Dieser Wert kann auch in der Literatur wiedergefunden werden^[171]. Durch OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid sinkt K_g auf $15,6 \cdot 10^4 \text{ K}^2$, $14,0 \cdot 10^4 \text{ K}^2$ bzw. $8,2 \cdot 10^4 \text{ K}^2$. Bianchi et al.^[119] fanden für Lithiumchlorid ebenso eine Abnahme von K_g . Eine geringere Energiebarriere zur Ausbildung eines kritischen Keims trägt zu einer schnelleren Kristallisation bei und war demnach für antinukleierte Compounds nicht zu erwarten.

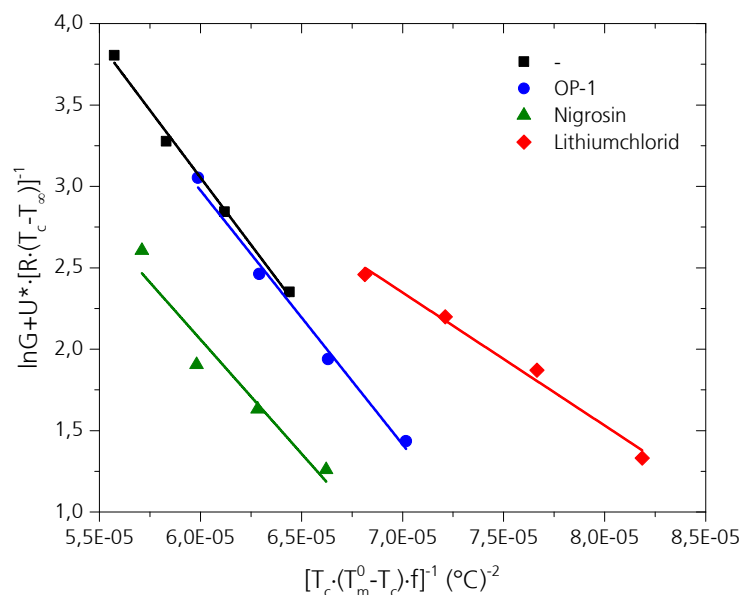


Abbildung 38: Hoffman-Lauritzen-Darstellung von PA 6 ohne und mit 1,5 Gew.-% OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid

Es scheint, dass der beschriebene Ansatz zu Bestimmung des Keimbildungsexponenten die Antinukleierungswirkung durch die verwendeten Additive nicht vollständig beschreiben kann. Durch den Einfluss der Antinukleierungsmittel auf eine Reihe anderer Eigenschaften, wie die Lamellendicke und die Viskosität sowie die Tatsache, dass durch die Verzögerung der Kristallisation die Durchführung der Versuche nicht bei den gleichen isothermen Kristallisationstemperaturen möglich war, verfälscht möglicherweise das Ergebnis.

Ausgehend von der Annahme, dass der Keimbildungsexponent K_g tatsächlich durch die Antinukleierungsmittel herabgesetzt wird, muss die Abnahme der Keimwachstumsrate G durch die Behinderung des Transportes der Polymerketten zur Wachstumsfront des Kristallits, also durch einen Anstieg der Aktivierungsenergie U^* , hervorgerufen werden. Dies steht im Einklang mit der Zunahme der Scherviskosität durch die Antinukleierungsmittel (Kapitel 2.1.1.3).

2.2.2 Nicht-Isotherme Kristallisation

Die nicht-isotherme Kristallisationskinetik bietet Vor- und Nachteile gegenüber der isothermen Kristallisationskinetik. Bei einem nicht-isothermen Kühlvorgang ändert sich die Temperatur als Funktion der Zeit. Die nicht-isotherme Kinetik ist also komplexer als die isotherme Kinetik und somit auch die Deutung kinetischer Parameter. Kunststoffverarbeitungsprozesse verlaufen jedoch meistens nicht unter isothermen Bedingungen. Die nicht-isotherme Kristallisationskinetik bietet daher verarbeitungsrelevante Informationen.

Weiterhin können zur vergleichenden Analyse von Polyamiden und ihrer antinukleierten Compounds, bedingt durch die Leistungsfähigkeit üblicher DSC-Geräte, häufig nicht vergleichbare Isothermtemperaturen gewählt werden (Kapitel 2.2.1). Besser geeignet zur Abbildung schneller Prozesse sind neuartige DSC-Geräte, welche deutlich schnellere Heiz- und Kühlraten von bis zu $2,4 \cdot 10^6 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ bzw. $-2,4 \cdot 10^5 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ realisieren können (engl. fast scanning chip calorimetry, FSC)^[172]. Allerdings bietet auch die nicht-isotherme Kristallisationskinetik die Möglichkeit, gleiche thermische Bedingungen zu schaffen, weil die Detektion des Messsignals nicht durch die Trägheit des Systems beschränkt ist.

Um die Antinukleierungswirkung in Abhängigkeit der Kühlrate zu bestimmen, wurden DSC-Messungen bei 5 verschiedenen Kühlraten χ durchgeführt. Der relative volumetrische Kristallinitätsgrad V_c in Abhängigkeit der Temperatur T wird, analog der Bestimmung von V_c in Abhängigkeit der Zeit t , nach Formel (6) berechnet. In Abbildung 39 ist V_c in Abhängigkeit der Temperatur T aufgetragen.

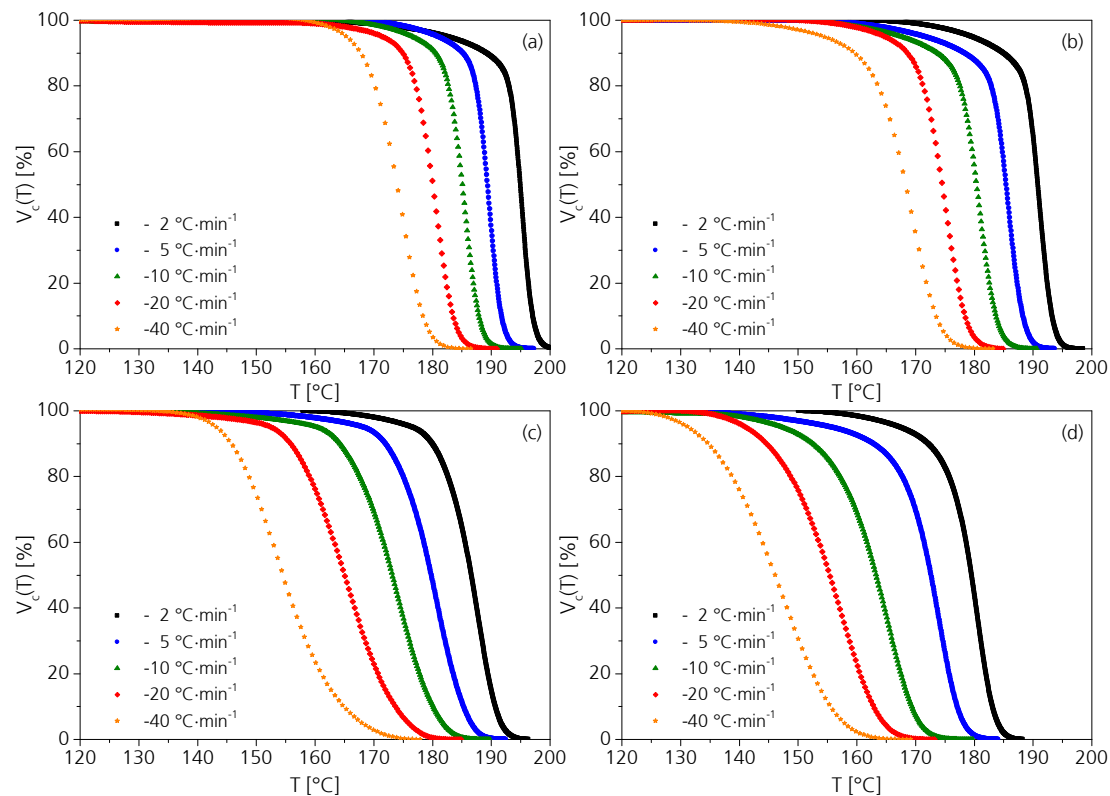


Abbildung 39: Relative volumetrische Kristallinität V_c von PA 6 (a) ohne und mit je 1,5 Gew.-% (b) OP-1, (c) Nigrosin und (d) Lithiumchlorid für verschiedene Kühlraten χ in Abhängigkeit der Temperatur T

Die charakteristischen Größen der nicht-isothermen Kristallisation, die Anfangskristallisationstemperatur T_{ic} , die Peakkristallisationstemperatur T_{pc} , die Zeit bis zum Erreichen einer relativen volumetrischen Kristallinität von 50 % $t_{0,5}$ und die Kristallisationsrate $(t_{0,5})^{-1}$ sind in Tabelle 9 dokumentiert. In Abbildung 40 sind T_{ic} und $(t_{0,5})^{-1}$ von PA 6 ohne und mit 1,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel außerdem in Abhängigkeit der Kühlrate χ grafisch dargestellt.

Die Kristallisationsrate durchläuft zwischen der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 und der Glasübergangstemperatur T_g ein Maximum. Eine Zunahme der Kühlrate und damit der Unterkühlung führt bei Temperaturen nahe der Schmelztemperatur zu einer gesteigerten Kristallisationsrate. Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen dies. Mit fallender Temperatur nimmt auch der Keimbildungsanteil gegenüber dem Keimwachstumsanteil zu.

Die Anfangskristallisationstemperatur T_{ic} ist ein Maß für die Verzögerung der Kristallisation. Sie nimmt mit zunehmender Kühlrate ab. Im Vergleich zu unmodifiziertem PA 6 wird die Kristallisation durch OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid verzögert. Den größten Effekt zeigt Lithiumchlorid und den geringsten das OP-1.

Tabelle 9: Kennwerte der nicht-isothermen Kristallisation

Antinukleierungsmittel	χ [°C·min ⁻¹]	T _{ic} [°C]	T _{pc} [°C]	t _{0,5} [min]	t _{0,5} ⁻¹ [min ⁻¹]
-	2	197,2	194,4	4,86	0,21
	5	193,0	189,8	1,51	0,66
	10	189,5	185,6	1,00	1,00
	20	185,5	180,6	0,55	1,82
	40	181,6	174,9	0,31	3,23
OP-1	2	194,7	191,2	3,67	0,27
	5	189,9	185,5	1,64	0,61
	10	185,5	180,8	1,03	0,97
	20	180,7	175,2	0,52	1,92
	40	176,9	169,3	0,36	2,78
Nigrosin	2	192,7	186,8	4,98	0,20
	5	188,6	179,9	2,63	0,38
	10	184,6	171,6	1,63	0,61
	20	179,3	164,5	0,93	1,08
	40	171,6	153,6	0,74	1,61
Lithiumchlorid	2	184,2	178,2	4,89	0,20
	5	178,7	171,5	2,40	0,42
	10	174,1	165,3	1,65	0,61
	20	168,5	157,1	0,89	1,12
	40	162,6	147,4	0,58	1,72

Die Kristallisationsrate (t_{0,5})⁻¹ nimmt dahingegen mit zunehmender Kühlrate zu. Bei einer kleinen Kühlrate von 2 °C·min⁻¹ haben die Antinukleierungsmittel nur einen geringen Einfluss auf die Kristallisationsrate. Durch OP-1 wird sie erst bei einer Kühlrate von 40 °C·min⁻¹ signifikant reduziert. Nigrosin und Lithiumchlorid bewirken bereits bei einer Kühlrate von 2 °C·min⁻¹ eine Reduktion der Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Abnahme der Kristallisationsrate durch Nigrosin und Lithiumchlorid steigt mit der Kühlrate. Während der Einfluss von Lithiumchlorid auf die Verzögerung der Kristallisation einen deutlich größeren Effekt hat als Nigrosin, kann zwischen den beiden Antinukleierungsmitteln in Bezug auf die Kristallisationsrate kein Unterschied festgestellt werden. Die Antinukleierungswirkung von Nigrosin und Lithiumchlorid ist abhängig von der Unterkühlung. Bereits die isothermen Experimente haben eine Zunahme der Antinukleierungswirkung mit Abnahme der Isothermtemperatur gezeigt. Auf Grund der

unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der beiden Antinukleierungsmittel nähern sich die Wirksamkeiten mit abnehmender Unterkühlung einander an.

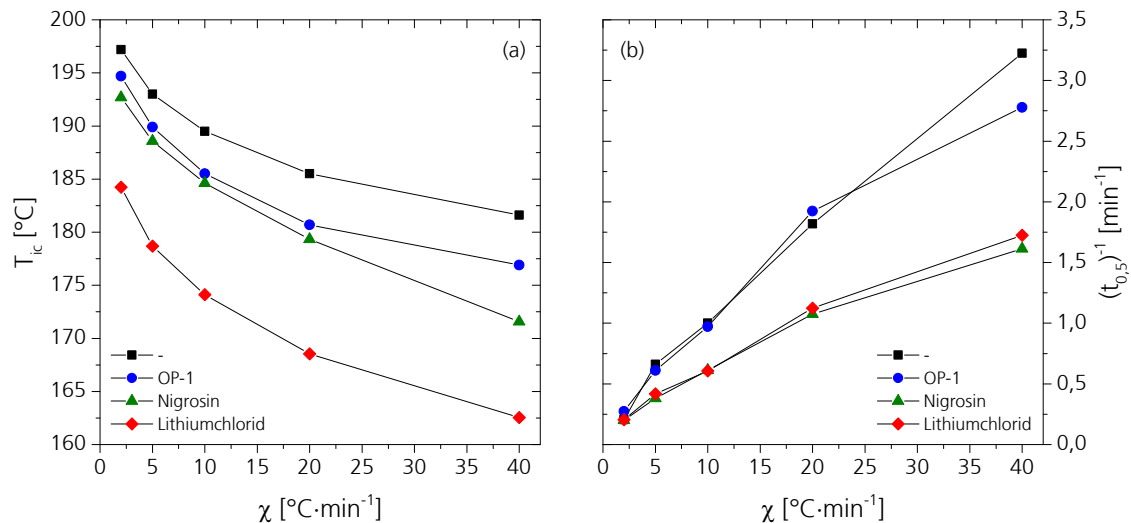


Abbildung 40: Die Anfangskristallisationstemperatur T_{ic} (a) und die Kristallisationsrate $(t_{0,5})^{-1}$ (b) von PA 6 ohne und mit 1,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel in Abhängigkeit der Kühlrate χ

Die Analyse der isothermen Kristallisationskinetik befindet sich noch im Entwicklungsstadium^[31]. Es liegen zwar verschiedene Modelle zur Beschreibung der Kinetik vor, jedoch können bisher keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen den Kinetikparametern und möglichen physikalischen Vorgängen im Polymer hergestellt werden, wie es beispielsweise mit dem Avrami-Exponenten n möglich ist. Durch die Kombination der Ansätze von Ozawa^[38] und Liu et al.^[47] wäre es möglich, den Avrami-Exponenten herzuleiten. Das Ozawa-Modell ist jedoch nicht in der Lage, die Kristallisationskinetik von PA 6 angemessen zu beschreiben (Kapitel 1.2.3.2). Einen interessanten Ansatz zur Bewertung der Keimbildungsaktivität liefern Dobrev et al.^[48,49].

Kinetische Betrachtungen der Kristallisation durch DSC-Messungen können meist nicht zwischen Keimbildung und Keimwachstum unterscheiden. Mit dem Ansatz nach Dobrev et al. kann die Nukleierungsaktivität ϕ von Fremdsubstanzen in einer Polymermatrix bestimmt werden. Der Zusammenhang zwischen der Kühlrate und der Unterkühlung für die homogene und die heterogene Keimbildung wird durch Formel (11) bzw. (12) beschrieben. Durch Auftragung des Logarithmus der Kühlraten über dem Kehrwert des Quadrates der Unterkühlung ΔT^{-2} werden die Parameter B und B^* des reinen PA 6 bzw. des antinukleierten PA 6 als Steigung bestimmt (Abbildung 41). Das Verhältnis von B^* zu B ergibt ϕ .

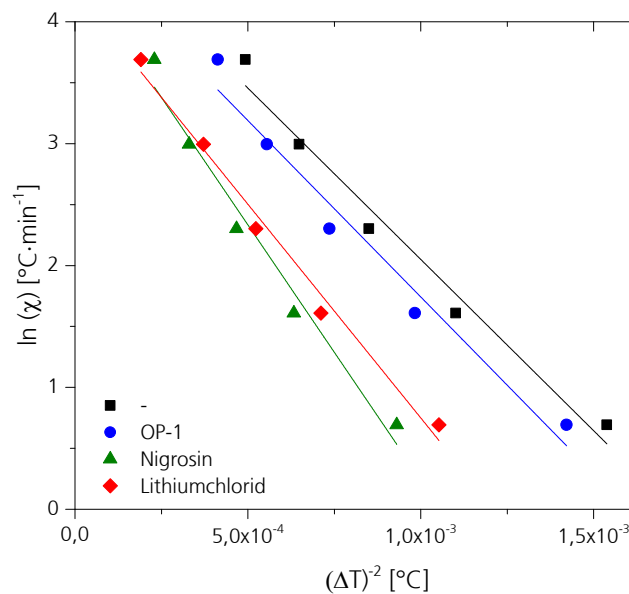


Abbildung 41: Dobrev-Darstellung von $\ln(\chi)$ in Abhängigkeit von ΔT^{-2} des PA 6 ohne und mit 1,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel

Die Nukleierungsaktivität ϕ des reinen PA 6 ist als 1 festgelegt. Durch Nukleierungsmittel nähert sich der Wert 0. Die Nukleierungsaktivität ϕ von PA 6-Compounds mit 1,5 Gew.-% OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid liegt bei 1,03, 1,49 bzw. 1,25. Die Zunahme von ϕ bedeutet eine antinukleierende Wirkung. OP-1 hat dementsprechend keinen signifikanten Einfluss auf die Keimbildung. Die Keimbildung wird durch Nigrosin stärker gehemmt als durch Lithiumchlorid. Dies ist eine vollkommen neue Erkenntnis, welche im Folgenden durch polarisationsmikroskopische Experimente weiter analysiert wird.

2.2.3 Polarisationsmikroskopische Analyse von Keimbildung und -wachstum unter isothermen Bedingungen

Verwendet man Messdaten aus DSC-Messungen zur Analyse der Kristallisationskinetik, so beinhalten diese meistens Keimbildungs- und Keimwachstumsanteile. Es konnte daher bisher nicht eindeutig geklärt werden, ob die untersuchten Antinukleierungsmittel nur das Keimwachstum beeinflussen oder auch die Keimbildung des Polymers. Der Vergleich der Kinetikanalysen nach Avrami und Dobrev et al. lässt vermuten, dass die untersuchten Antinukleierungsmittel unterschiedliche Auswirkungen auf die beiden Prozesse haben.

Zur Differenzierung zwischen Keimbildung und Keimwachstum wurden lichtmikroskopische Aufnahmen mit polarisiertem Licht während der isothermen Kristallisation bei 196 °C unter Verwendung eines Heiztisch-Systems angefertigt. Der Vergleich der Compounds bei unterschiedlichen Temperaturen war nicht möglich. Aufgrund der Kristallisationsverzögerung durch die Antinukleierungsmittel war der Prozess begrenzt durch die Trägheit des Heiztischsystems bei niedrigen Temperaturen und durch lange Messzeiten sowie dem damit verbundenen thermischen Abbau des Polymers bei hohen Temperaturen. Der Vergleich der Keimbildung und des Keimwachstums bei unterschiedlichen Temperaturen ist wegen der Temperaturabhängigkeit nicht zulässig.

Es wurden je Compound mindestens 2 Dünnschnitte betrachtet. Die Entwicklung des Sphärolithwachstums in Abhängigkeit der Zeit ist in Abbildung 42 bis Abbildung 45 für repräsentative Aufnahmen während der wachstumsrelevanten Zeitspanne für PA 6 ohne und mit 1,5 Gew.-% OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid dargestellt.

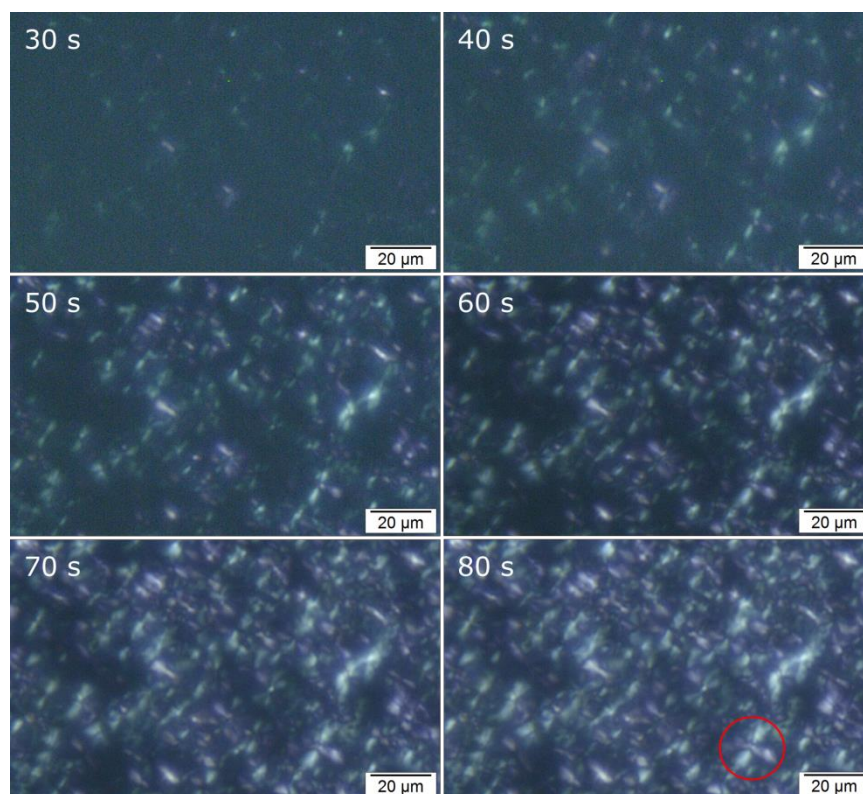


Abbildung 42: Repräsentative polarisationsmikroskopische Aufnahmen des isothermen Keimwachstums bei 196 °C von PA 6 zu verschiedenen Messzeiten

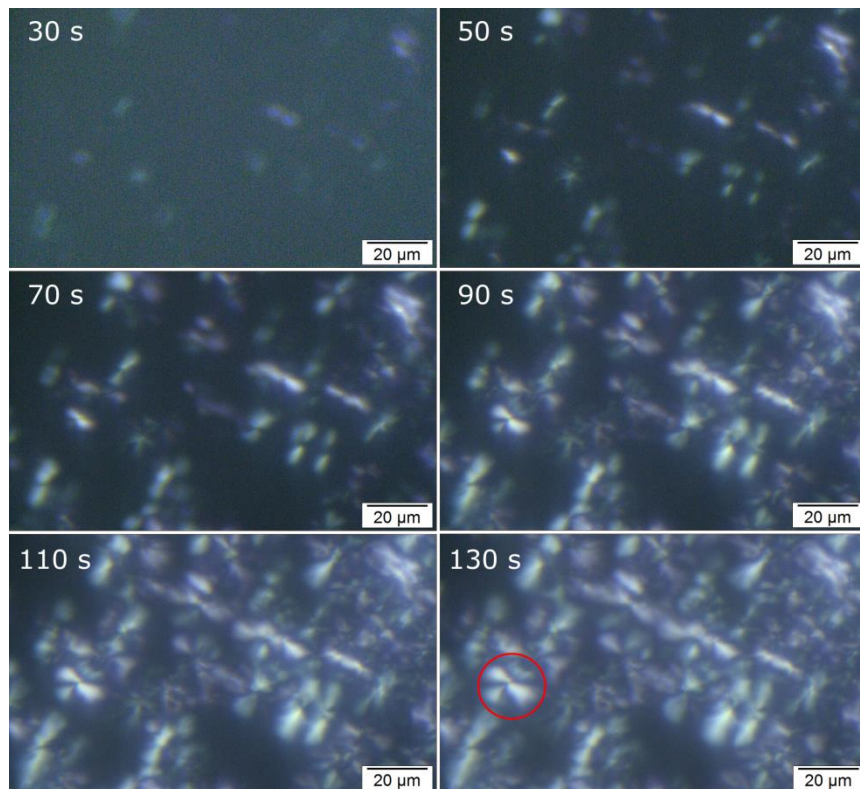


Abbildung 43: Repräsentative polarisationsmikroskopische Aufnahmen des isothermen Keimwachstums bei 196 °C von PA 6 mit 1,5 Gew.-% OP-1 zu verschiedenen Messzeiten

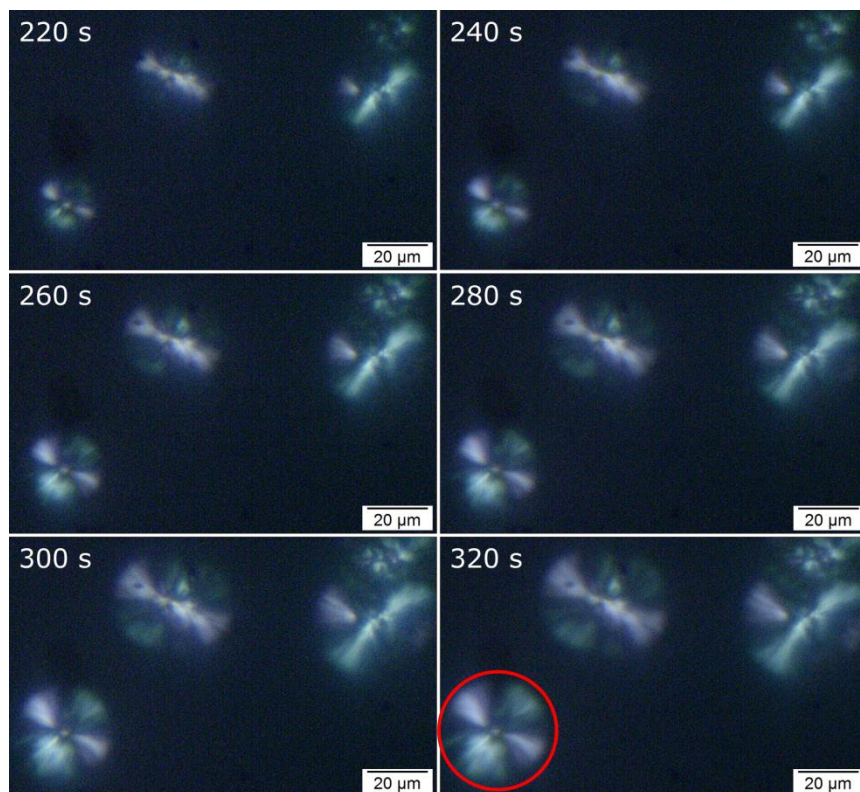


Abbildung 44: Repräsentative polarisationsmikroskopische Aufnahmen des isothermen Keimwachstums bei 196 °C von PA 6 mit 1,5 Gew.-% Nigrosin zu verschiedenen Messzeiten

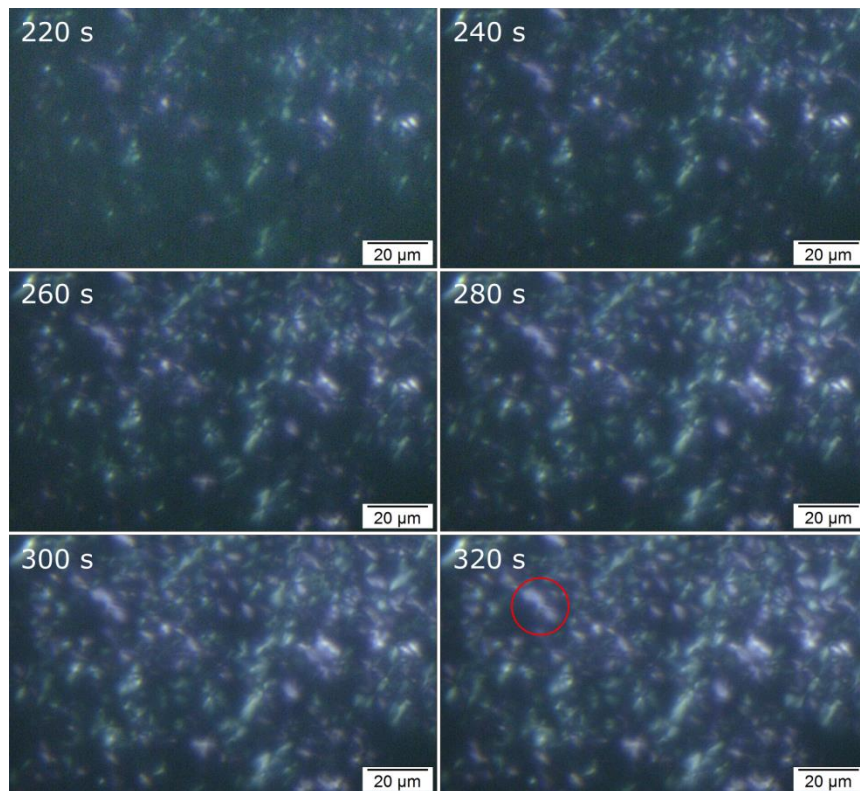


Abbildung 45: Repräsentative polarisationsmikroskopische Aufnahmen des isothermen Keimwachstums bei 196 °C von PA 6 mit 1,5 Gew.-% Lithiumchlorid zu verschiedenen Messzeiten

Für alle Compounds konnte das typische Malteserkreuz (roter Kreis) gefunden werden. Die Kristallwachstumsart ist dementsprechend mindestens teilweise sphärolithisch. Die Sphärolithradien r von PA 6 sind mit einem mittleren Sphärolithradius r_m von $4,8 \mu\text{m}$ verhältnismäßig klein. Eine genaue Bestimmung der Kristallwachstumsarten, im Vergleich zum Avrami-Exponenten n , ist daher nur begrenzt möglich. Anhand der angegebenen Messzeiten in Abbildung 42 bis Abbildung 45 wird ersichtlich, dass die Kristallisation durch die Antinukleierungsmittel verzögert wird. Die Verzögerung durch OP-1 ist dabei deutlich geringer als durch Nigrosin und Lithiumchlorid. Die Sphärolithgrößen der Compounds mit OP-1 und Nigrosin sind größer als die von reinem PA 6 und dem PA 6-Compound mit Lithiumchlorid.

Bei sphärolithischem Wachstum ist die Keimwachstumsrate G nach Hoffman und Lauritzen gleich der Änderung des Sphärolithradius r in Abhängigkeit der Zeit t . Letzterer wurde für die betrachteten Compounds an mindestens 5 Sphärolithen pro Dünnschnitt bestimmt und ist für repräsentative Sphärolithe in Abbildung 46 dargestellt.

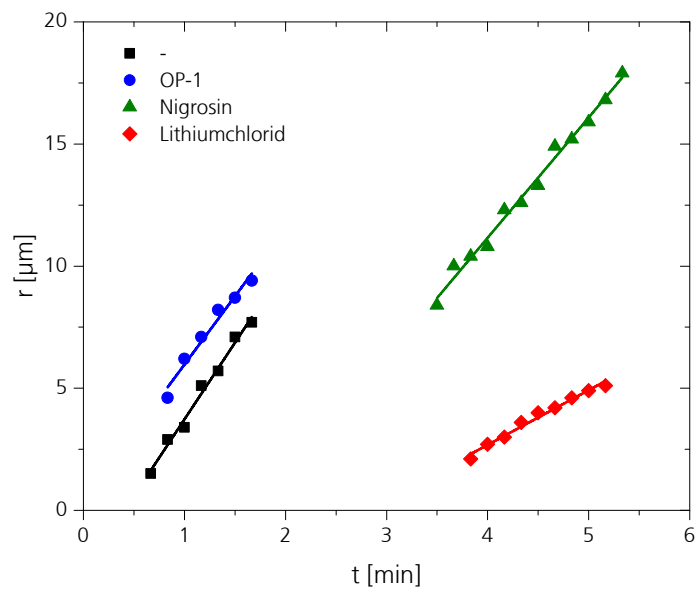


Abbildung 46: Sphärolithradien r in Abhängigkeit der Zeit t von PA6 ohne und mit 1,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel

Das Sphärolithwachstum ist mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von mindestens 0,99 linear und entspricht somit der Theorie. Die Keimwachstumsrate G kann aus der Steigung der linearen Anpassung gewonnen werden und ist in Tabelle 10 dokumentiert. G beträgt für reines PA6 $5,63 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Keimwachstumsraten der Compounds mit OP-1 und Nigrosin liegen innerhalb der Standardabweichung. Lithiumchlorid allerdings reduziert G in etwa um den Faktor 2. Bianchi et al. ^[119] fanden ebenfalls eine Abnahme von G an einem in Lösung gemischten PA6-Compound mit 4 Gew.-% Lithiumbromid.

Tabelle 10: Keimwachstumsrate G , mittlerer Sphärolithradius r_m und Keimdichte N

Antinukleierungsmittel	G [$\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$]	r_m [μm]	N [mm^{-3}]
-	$5,63 (\pm 1,35)$	$4,8 (\pm 0,9)$	$2,2 \cdot 10^6$
OP-1	$5,89 (\pm 1,47)$	$5,5 (\pm 1,2)$	$1,4 \cdot 10^6$
Nigrosin	$5,26 (\pm 0,89)$	$16,1 (\pm 6,9)$	$5,8 \cdot 10^4$
Lithiumchlorid	$2,51 (\pm 0,95)$	$4,4 (\pm 0,9)$	$2,8 \cdot 10^6$

Die mittlere Keimdichte N kann näherungsweise aus dem mittleren Sphärolithvolumen V_{sph} berechnet werden:

$$N \approx \frac{1}{V_{sph}} = \frac{3}{4 \cdot \pi \cdot (r_m)^3} . \quad (20)$$

Dazu wurden die Radien von mindestens 50 Sphärolithen pro Compound an isotherm bei 196 °C auskristallisierten Dünnschnitten manuell bestimmt. Die mittleren Sphärolithradien r_m und die daraus abgeleiteten mittleren Keimdichten N sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Der mittlere Sphärolithradius des unmodifizierten PA 6 beträgt 4,8 µm.

Der Compound mit OP-1 weist eine Tendenz zu größeren Sphärolithradien auf, liegt jedoch innerhalb der Standardabweichung des PA 6. Plachetta et al.^[97] berichteten dahingegen von einer Abnahme der Sphärolithgrößen von PA 66 durch OP-1. Die Messungen wurden allerdings an Spritzgussprobekörpern durchgeführt. Die thermischen Randbedingungen sind also deutlich verschieden. Der Vergleich der vorliegenden Ergebnisse der isothermen und der nicht-isothermen Kinetik zeigt, dass der Einfluss von OP-1 auf die Kristallisationsrate unter isothermen Bedingungen ausgeprägter ist als unter nicht-isothermen Bedingungen.

Lithiumchlorid weist eine Tendenz zu kleineren Sphärolithradien auf, aber auch dieser Wert liegt innerhalb der Standardabweichung des reinen PA 6. Wie bereits deutlich in den polarisationsmikroskopischen Aufnahmen zu sehen, nimmt r_m durch Nigrosin jedoch in etwa um den Faktor 3 zu. Die Keimdichte N von PA 6 wird durch Nigrosin also deutlich reduziert.

Die Antinukleierungsmechanismen von Nigrosin und Lithiumchlorid können nun erstmals eindeutig differenziert werden. Lithiumchlorid verringert die Keimwachstumsrate des PA 6, hat aber keinen signifikanten Einfluss auf die Keimbildungsrate. Dahingegen hat Nigrosin keinen signifikanten Einfluss auf die Keimwachstumsrate des PA 6, verringert jedoch die Keimbildungsrate. Diese Erkenntnis bietet möglicherweise einen Ansatz zur Steigerung der Antinukleierungseffizienz (Kapitel 2.3.2).

2.2.4 Fazit zur Kristallisationskinetik antinukleierter Polyamid Compounds

Der Beginn der Kristallisation von PA 6 wird unter isothermen sowie unter nicht-isothermen Bedingungen durch die Antinukleierungsmittel OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid erfolgreich verzögert. Auch die Kristallisationsrate sinkt durch die Antinukleierungsmittel. Allerdings hängt die Ausprägung dieses Effekts von der Kühlrate und der Unterkühlung der Schmelze ab.

Den deutlichsten Antinukleierungseffekt erzeugt das Lithiumchlorid. Unter anderem kann hierfür der höhere Stoffmengenanteil bei gleichem Massenanteil verantwortlich sein. Die Kristallisationsrate von PA 6 wird mit zunehmender Unterkühlung und Kühlrate durch Lithiumchlorid stärker reduziert. Dies ist vorteilhaft für den Einsatz in Kunststoffverarbeitungsprozessen mit hohen Kühlraten, wie beispielsweise dem Spritzguss. Die Abnahme der Keimwachstumsrate G durch Lithiumchlorid kann durch eine geringere Diffusionsrate der Polymerkette an die Wachstumsfront des Kristalls erklärt werden. Die Keimdichte N ändert sich durch Lithiumchlorid nicht signifikant. Allerdings sinkt der Avrami-Exponent n durch Lithiumchlorid von 3 auf 2,1. Das Absinken des Avrami-Exponenten kann durch eine Abnahme der Dimensionalität des Kristallwachstums hervorgerufen werden oder durch eine Änderung der Keimbildungsart von heterogen nach homogen mit diffusionskontrolliertem Keimwachstum. Polarisationsmikroskopische Aufnahmen eines PA 6-Compounds mit Lithiumchlorid zeigen auch sphärolithische Strukturen. Avrami-Exponenten ungerader Zahlen oder Brüchen daraus sind schwer zu interpretieren. Eine genaue Bestimmung ist hier nicht möglich, da es sich um eine Mischung aus verschiedenen Keimbildungs- und wachstumsarten handeln kann^[29]. Die Verlangsamung des Keimwachstums durch Lithiumchlorid kann also mit der reduzierten Diffusionsrate der Polyamidketten zur Wachstumsfront der Sphärolithe aufgrund ionischer Wechselwirkungen der Lithiumchloridionen mit der Amidgruppe des PA 6 begründet werden.

Auch durch Nigrosin wird die Kristallisationsrate von PA 6 mit zunehmender Unterkühlung und Kühlrate stärker reduziert. Nigrosin hat im Gegensatz zu Lithiumchlorid jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Keimwachstumsrate G . Die Wechselwirkungen zwischen Nigrosin und PA 6 sind wahrscheinlich zu gering, um das Keimwachstum einzuschränken. Dahingegen verringert Nigrosin die Keimdichte N von PA 6 deutlich. Es ist anzunehmen, dass die starre und sperrige Struktur des Nigrosins entweder durch simple Anlagerung an die Polyamidketten oder sogar durch die Ausbildung einer Netzwerkstruktur durch intermolekulare Kräfte zwischen Nigrosinmolekülen eine Anlagerung von Polyamidketten zur Ausbildung eines wachstumsfähigen Keims behindert. Die Wirkung von Lithiumchlorid und Nigrosin auf die Keimbildung und das Keimwachstum unterscheiden sich also grundlegend.

OP-1 zeigt im Vergleich zu Nigrosin und Lithiumchlorid die geringste Antinukleierungswirkung. Durch OP-1 wird die Kristallisation unter isothermen und nicht-isothermen Bedingungen verzögert. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird allerdings nur bei der isothermen Kristallisation signifikant verlangsamt. Dies konnte durch die Bestimmung der Keimwachstumsrate G nicht bestätigt werden. Die polarisationsmikroskopischen Aufnahmen wurden jedoch bei einer geringeren Isothermtemperatur als die kalorimetrischen Experimente angefertigt. Da die Kristallisationstemperatur bei der nicht-isothermen Kristallisation ebenfalls niedriger liegt, kann abgeleitet werden, dass der Einfluss des OP-1 auf die Kristallisationsgeschwindigkeit stark von der Unterkühlung abhängt. Die Molekülbeweglichkeit nimmt mit fallender Temperatur ohnehin ab. Der Einfluss des OP-1 auf die Diffusion der Polymerkette zur Wachstumsfront des Kristalls kommt also nur zum Tragen, wenn die Molekülbeweglichkeit grundsätzlich hoch ist. OP-1, welches mit dem PA 6 reagiert hat, beeinflusst vorrangig die Fernordnung und nicht die Nahordnung des PA 6, weil es keine Wechselwirkungen mit den Amidgruppen eingeht. Dies erklärt die geringe Wirksamkeit des OP-1 im Vergleich zu Nigrosin und Lithiumchlorid. Aufgrund der geringen Wirksamkeit des OP-1 kann keine Differenzierung bezüglich des Einflusses auf die Keimdichte oder das Keimwachstum vorgenommen werden.

Die physikalische Interpretation kinetischer Parameter aus der isothermen Kristallisation antinukleierter Compounds ist mit Bedacht vorzunehmen und darf nicht überinterpretiert werden. Die Verzögerung der Kristallisation durch die Antinukleierungsmittel lässt meist keine Bestimmung der Kinetik bei vier oder fünf gleichen Isothermtemperaturen zu. Da die Kristallisationskinetik jedoch auch von der Unterkühlung abhängig ist, können die Ergebnisse verfälscht werden. Vergleichbare thermische Bedingungen können zwar durch nicht-isotherme Messungen geschaffen werden. Jedoch sind die Modelle zur Beschreibung der nicht-isothermen Kristallisationskinetik noch im Entwicklungsstadium. Es ist daher nicht möglich, physikalische Ableitungen, wie es mit dem Avrami-Exponenten möglich ist, zu treffen. Das Kristallisationsverhalten konnte deshalb nur in Verbindung mit bildgebenden Methoden vollständig charakterisiert werden.

2.3 Steigerung der Antinukleierungseffizienz

Die Eigenschaften eines Compounds werden durch die Rezeptur sowie durch die Wahl der verfahrenstechnischen Parameter zur Compoundherstellung beeinflusst. In diesem Kapitel wird daher gezeigt, wie durch eine optimierte Verfahrenstechnik sowie eine optimierte Rezeptur die Antinukleierungseffizienz gesteigert werden kann.

2.3.1 Einfluss der Verfahrenstechnik auf die Antinukleierungseffizienz

Eine Voraussetzung für die Wirksamkeit von Additiven in Kunststoffen ist eine ausreichende Verteilung und Zerteilung des Additivs. Reaktive Prozesse, wie z. B. die Kettenverlängerung von PA 6, werden weiterhin durch den Energieeintrag und die Verweilzeit während der Compoundherstellung gesteuert^[160]. Letztere erfolgt industriell in der Regel in der Schmelze unter Verwendung eines Extruders. Aufgrund seiner industriellen Relevanz werden die in der vorliegenden Arbeit betrachteten Compounds unter Verwendung eines dichtkämmenden gleichläufigen Doppelschneckenextruders hergestellt. Im Folgenden wird dargelegt, welchen Einfluss die Verfahrensparameter auf die Antinukleierungseffizienz haben.

2.3.1.1 Einfluss der Verfahrensparameter

Die Extruderkonfiguration, d.h. die Gestaltung der Schnecke, des Gehäuses sowie der Düsengeometrie, hat einen großen Einfluss auf die Compouneigenschaften. Um grundsätzliche Zusammenhänge zwischen der Verfahrenstechnik und der Antinukleierungswirkung herzustellen, werden jedoch nur die Einstellgrößen Durchsatz, Schneckendrehzahl und Zylindertemperatur betrachtet. Aus der Kombination dieser Größen ergeben sich die Prozessgrößen des Compoundierprozesses. Diese sind das Drehmoment an der Schneckenwelle, der Verlauf von Druck-, Füllgrad- und Temperatur, die Verweilzeitverteilung, die Dispergier- bzw. Mischgüte sowie das Aufschmelz- und Einzugsverhalten^[173].

Die Dispergierung ebenso wie die Reaktivität von Additiven hängt vom Energieeintrag ab. Dieser setzt sich aus dem mechanischen und dem thermischen Energieeintrag zusammen. Der spezifische mechanische Energieeintrag P_{spez_mech} ist der wichtigste verfahrenstechnische Kennwert der Extrusion. Er stellt den Zusammenhang zwischen der Schneckendrehzahl n_s , dem Drehmoment an der Schneckenwelle M_d und dem Durchsatz \dot{m} wie folgt dar^[173]:

$$P_{spez_mech} = \frac{2 \cdot \pi \cdot n_s \cdot M_d}{\dot{m}} . \quad (21)$$

Der thermische Energieeintrag wird vornehmlich über die Zylindertemperatur geregelt.

Um den Einfluss des Energieeintrags und der Verweilzeit auf die Antinukleierungseffizienz zu bestimmen, können also die Einstellgrößen Schneckendrehzahl, Durchsatz und Zylindertemperatur variiert werden. Die Auswahl geeigneter Einstellungen ist limitiert durch den Einfluss der untersuchten Antinukleierungsmittel auf die Fließeigenschaften des Compounds. Während durch Lithiumchlorid das Drehmoment und der Druck vor der Düse ansteigen, steigt durch OP-1 der Druck und das Drehmoment nimmt ab. Letzteres ist durch die vergleichsweise niedrigen Schergeschwindigkeiten im Stranggießkopf im Vergleich zu den hohen Schergeschwindigkeiten im Zwickelbereich zwischen den Schnecken zu erklären. Dazu haben die rheologischen Untersuchungen an einem PA 6-Compound mit OP-1 einen Anstieg der Scherratenabhängigkeit der Viskosität ergeben (Kapitel 2.1.1.3). Um eine Vergleichbarkeit der Verarbeitungsbedingungen unter den Compounds zu gewährleisten, wird ein geringer Massenanteil des Antinukleierungsmittel von 0,5 % gewählt. Weiterhin wird der Durchsatz mit $1000 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ konstant gehalten.

Die Peakkristallisationstemperaturen T_{pc} von PA 6 ohne und mit 0,5 Gew.-% OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid in Abhängigkeit von Schneckendrehzahl n_s und Zylindertemperatur T_H sind in Abbildung 47 dargestellt und in Tabelle 11 mitsamt den Verweilzeiten t_v und dem spezifischen mechanischen Energieeintrag $P_{\text{spez_mech}}$ zusammengefasst. Die Kristallisationstemperatur von unmodifiziertem PA 6 ist im Bereich der untersuchten Prozesseinstellungen unabhängig von der Schneckendrehzahl und der Zylindertemperatur.

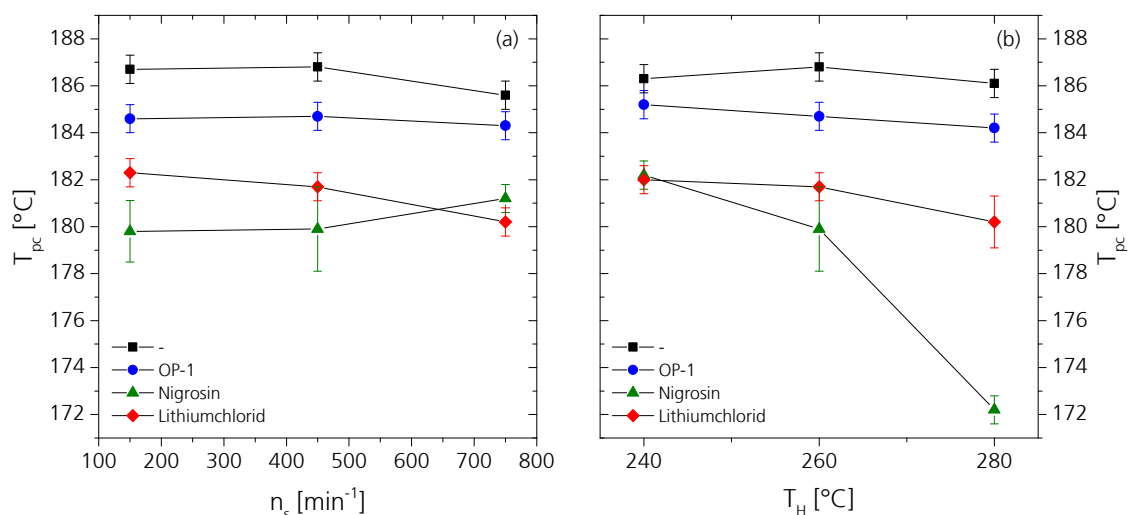


Abbildung 47: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6 ohne und mit 0,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel in Abhängigkeit (a) der Schneckendrehzahl n_s bei einer Zylindertemperatur T_H von 260 °C und (b) der Zylindertemperatur T_H bei einer Schneckendrehzahl n_s von 450 min^{-1}

Tabelle 11: Verfahrenstechnische Kennwerte $P_{\text{spez_mech}}$ und mittlere Verweilzeit t_v sowie Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6 ohne und mit 0,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel bei verschiedenen Zylinder-temperaturen T_H und Schneckendrehzahlen n_s ; ($\dot{m} = 1000 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$)

ANM	T_H [°C]	n_s [min ⁻¹]	t_v [s]	$P_{\text{spez_mech}}$ [kWh·kg ⁻¹]	T_{pc} [°C]
-	240	450	46	0,324	186,3
		150	56	0,132	186,7
		450	46	0,271	186,8
		750	37	0,420	185,6
OP-1	280	450	46	0,227	186,1
		450	46	0,216	185,2
		150	56	0,051	184,6
		450	46	0,144	184,7
		750	37	0,300	184,3
		450	46	0,147	184,2
		450	46	0,330	182,2
		150	56	0,131	179,8
Nigrosin	260	450	46	0,266	179,9
		750	37	0,420	181,2
		450	46	0,227	172,2
		450	46	0,335	182,0
Lithiumchlorid	240	150	56	0,131	182,3
		450	46	0,279	180,6
		750	37	0,460	180,2
		450	46	0,247	180,2

Die Antinukleierungseffizienz von 0,5 Gew.-% OP-1 wird ebenso wenig durch die Einstellgrößen beeinflusst werden. Es ist anzunehmen, dass das OP-1 aufgrund der niedrigen Einsatzmenge bereits bei kleinen Verweilzeiten und Temperaturen vollständig reagiert. Die Abnahme von $P_{\text{spez_mech}}$ und damit von M_d bestätigt die Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen in Kapitel 2.1.1.3, welche eine stärkere Abnahme der Viskosität des Compounds, im Bereich hoher Schergeschwindigkeiten, durch OP-1 im Vergleich zu unmodifiziertem PA6 zeigen.

Die Kristallisationsverzögerung durch Lithiumchlorid steigt durch höhere Schneckendrehzahlen und höhere Temperaturen. Beide Effekte liegen innerhalb der Standardabweichung der Messung, zeigen aber einen klaren Trend auf. Möglicherweise wird die

Solvatisierung des Lithiumchlorids in PA 6 durch einen höheren mechanischen und thermischen Energieeintrag begünstigt.

Das größte Optimierungspotential zeigt das Nigrosin. Die Antinukleierungseffizienz steigt mit abnehmender Schneckendrehzahl und zunehmender Temperatur. Der Effekt der Schneckendrehzahl liegt innerhalb der Standardabweichung, zeigt aber einen klaren Trend. Eine Abnahme der Schneckendrehzahl bedeutet bei gleichbleibendem Durchsatz eine Zunahme der mittleren Verweilzeit bei gleichzeitiger Abnahme des mechanischen Energieeintrags. Die Antinukleierungseffizienz von Nigrosin kann also durch eine Erhöhung der Schmelzetemperatur und möglicherweise durch die mittlere Verweilzeit gesteigert werden.

Um den Zusammenhang zwischen der Verweilzeit und der Antinukleierungswirkung bei gleichbleibendem mechanischem Energieeintrag zu untersuchen, wurden Mehrfachextrusionen bei einer Zylindertemperatur von 260 °C und einer Schneckendrehzahl von 450 min⁻¹ durchgeführt. Die Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6 ohne und mit Antinukleierungsmittel ist in Abbildung 48 in Abhängigkeit der Anzahl der Extrusionsschritte aufgetragen.

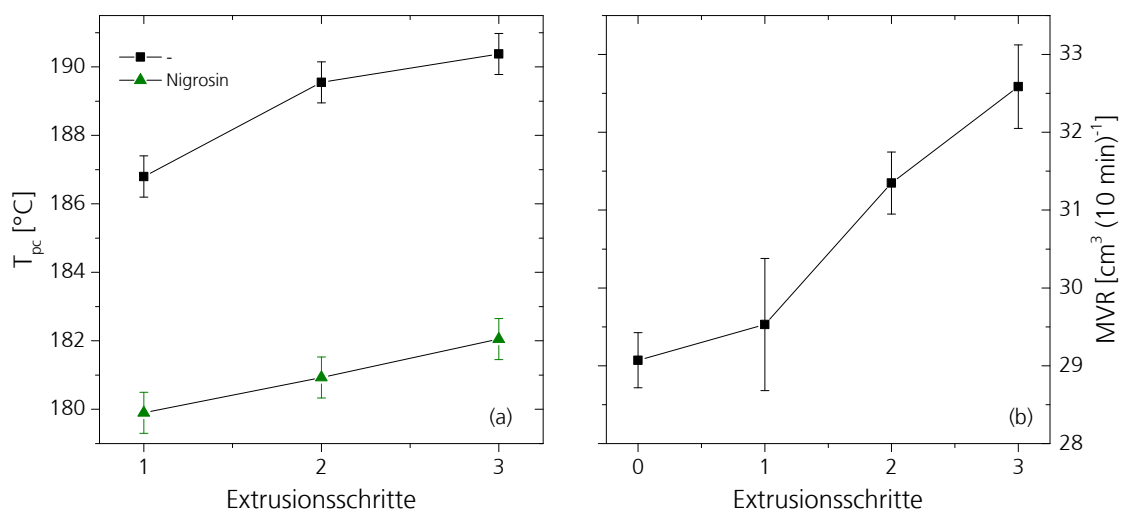


Abbildung 48: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6 ohne und mit 0,5 Gew.-% Nigrosin (a) und die Schmelze-Volumenfließrate MVR von PA 6 (b) in Abhängigkeit der Anzahl der Extrusionsschritte

Die Kristallisationstemperatur von PA 6 steigt mit jedem Extrusionsschritt. Dies kann mit einer Abnahme der molaren Masse und die damit verbundenen kürzeren Polyamidketten begründet werden. Die Zunahme der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von PA 6 durch mehrere Extrusionsschritte ist ebenso in Abbildung 48 dargestellt. Außerdem nimmt die Anzahl potentieller Verunreinigungen, welche die heterogene Nukleierung begünstigen, mit jedem

Extrusionsschritt zu. Durch den zweiten Extrusionsschritt steigt die Verzögerung der Kristallisationstemperatur in Relation zu der Kristallisationstemperatur von PA 6 bei gleicher Anzahl der Extrusionsschritte von 6,9 °C auf 8,6 °C. Durch eine Verdopplung der Verweilzeit kann also die Antinukleierungseffizienz um 25 % verbessert werden. Der dritte Extrusionsschritt erzeugt keine weitere Steigerung.

Zur Identifikation der Ursache der Steigerung der Antinukleierungseffizienz durch Verweilzeit und Temperatur werden zunächst Dünnschnitte aus dem Granulatquerschnitt mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen auf mögliche Agglomerate untersucht. In Abbildung 49 ist zu sehen, dass das Nigrosin Agglomerate bildet. Dies bedeutet, dass bei einem Massenanteil von 0,5 % bereits die Löslichkeitsgrenze des Nigrosins in PA 6 überschritten ist. Die Agglomeratgrößenverteilungen der betrachteten Einstellungen sind in Abbildung 50 zu sehen.

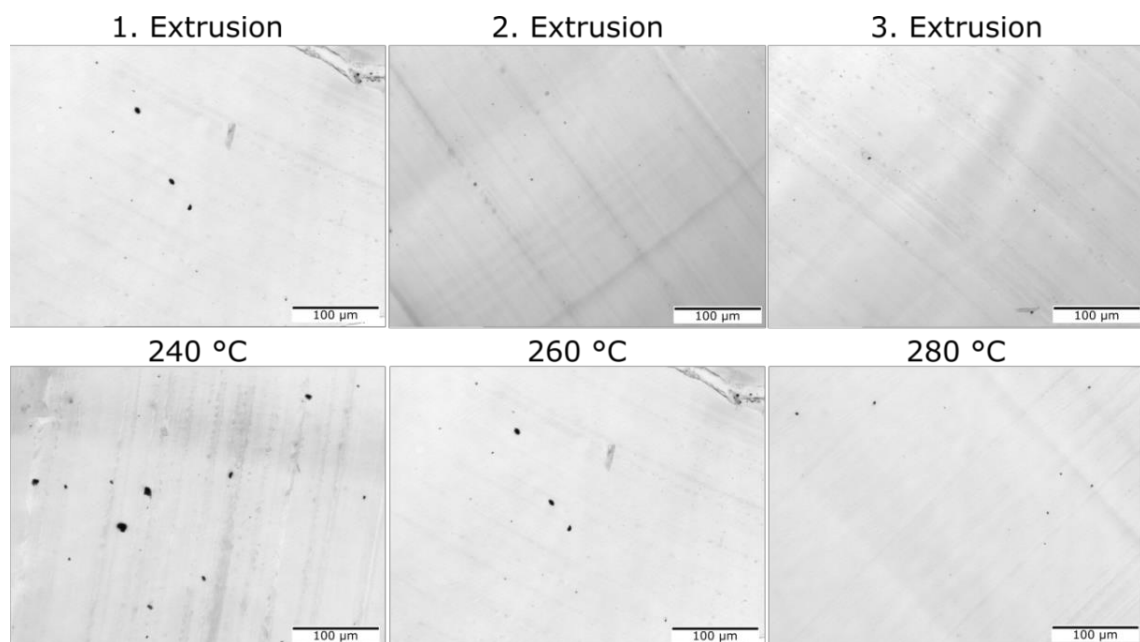


Abbildung 49: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten aus dem Granulatquerschnitt von PA 6-Compounds mit 0,5 Gew.-% Nigrosin in Abhängigkeit der Extrusionsschritte (oben) und der Zylindertemperatur T_H (unten)

Vom ersten zum zweiten Extrusionsschritt nehmen die Anzahl und die mittlere Größe der Agglomerate ab. Ein dritter Extrusionsschritt erzeugt keine weitere Steigerung. Auch durch die Erhöhung der Zylindertemperatur verschiebt sich die Agglomeratgrößenverteilung zu kleineren mittleren Agglomeratdurchmessern. Die Zunahme der Antinukleierungswirkung durch eine höhere Verweilzeit und höhere Zylindertemperaturen korreliert also mit der Abnahme der Agglomeratgrößen.

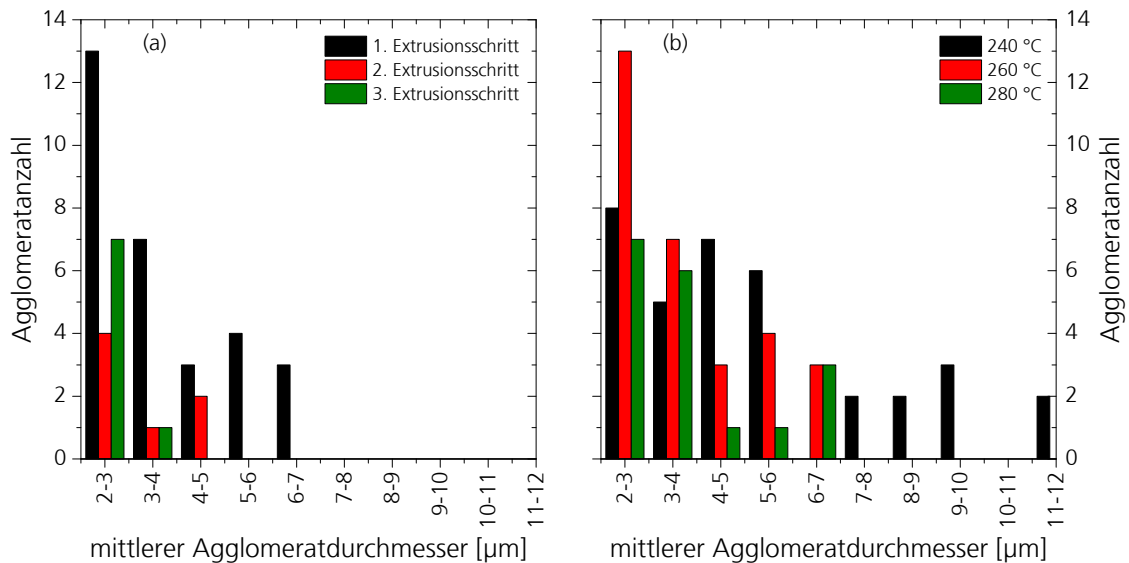


Abbildung 50: Agglomeratgrößenverteilung aus Dünnschnitten aus dem Granulatquerschnitt von PA 6-Compounds mit 0,5 Gew.-% Nigrosin in Abhängigkeit der (a) Anzahl der Extrusionsschritte und (b) der Zylindertemperatur T_H

Oberhalb der Löslichkeitsgrenze des Nigrosins in PA6 ist die Zerteilung der Nigrosinagglomerate ausschlaggebend für eine optimale Antinukleierungswirkung. Dies bestätigt die These (Kapitel 2.2.4), dass möglicherweise eine Netzwerkbildung des Nigrosins, durch Wechselwirkungen zwischen Nigrosinmolekülen, neben den Wechselwirkungen des Nigrosins mit den Amidgruppen des PA 6 für die Antinukleierungswirkung verantwortlich ist.

2.3.1.2 Optimierte Dispergierung von Nigrosin

Die Dispergierung von Additiven kann auf unterschiedliche Arten verbessert werden. Basierend auf den vorangehenden Untersuchungen ist neben der Verarbeitungstemperatur vor allem die mittlere Verweilzeit ausschlaggebend für die Dispergiegüte des Nigrosins. Eine Steigerung der Verarbeitungstemperatur führt ebenso wie die Mehrfachextrusion zu einem Abbau der molaren Masse des PA 6. Da dies nicht erwünscht ist, müssen alternative Methoden zur Optimierung der Dispergierung betrachtet werden. Eine Möglichkeit ist die Anpassung der Schneckenkonfiguration. Durch den Einsatz einer größeren Anzahl von Förderelementen oder Knetblöcken mit geringer Förderleistung und förderneutralen oder rückfördernden Knetblöcken kann die Verweilzeit erhöht werden^[173]. Die Schneckenkonfiguration, welche in den vorangehenden Experimenten verwendet wurde, enthält bereits drei Knetblockzonen mit diversen förderneutralen und rückfördernden Schneckenelementen (siehe Kapitel 4.2.3). Eine Optimierung dieser ohnehin scherintensiven Schnecke ist also nicht zielführend. Weiterhin steigt die Verweilzeit mit dem Länge zu Durchmesser Verhältnis des Verfahrensteils. Die Anzahl und

Länge der Zylinder des verwendeten Extruders ist nicht variabel und bietet somit auch keinen Ansatz zur Erhöhung der Verweilzeit.

Die Dispergierung kann auch durch den Zusatz von Dispergierhilfsmitteln verbessert werden^[51]. Diese beeinflussen jedoch in der Regel die Wechselwirkungen des Additivs mit dem Polymer und eignen sich daher nicht für diese grundlegenden Untersuchungen.

Ein weiterer Ansatz zur Optimierung der Dispergierung von Additiven ist die Verwendung eines Masterbatches. Das Masterbatch enthält in der Regel einen Massenanteil des Additivs von mindestens 20 %. Während das Additiv eine Verdopplung der Verweilzeit im Extruder erfährt, ist der Anteil des Polymers, dessen molare Masse durch die längere Verweilzeit sinkt, deutlich geringer. Es wurden daher Vergleichsversuche mit einem Nigrosin-Masterbatch, basierend auf dem gleichen PA 6 wie das Matrixpolyamid, durchgeführt. Die Kristallisationstemperaturen von PA 6-Compounds mit Nigrosin, welches direkt bzw. als Masterbatch verarbeitet wurde, sind in Abbildung 51 neben den dazugehörigen Agglomeratgrößenverteilungen aus dem Granulatquerschnitt dargestellt. Repräsentative lichtmikroskopische Aufnahmen dieser Compounds sind in Abbildung 52 zu sehen.

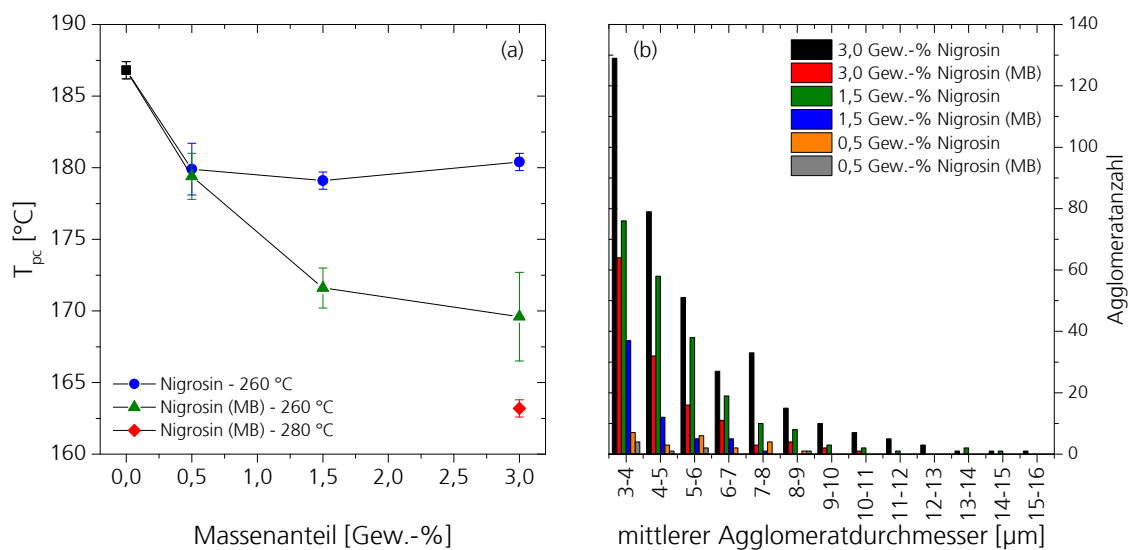


Abbildung 51: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} (a) und Agglomeratgrößenverteilung von Dünnschnitten aus dem Granulatquerschnitt (b) von PA 6-Compounds mit Nigrosin direkt und als Masterbatch (MB) verarbeitet in Abhängigkeit des Massenanteils

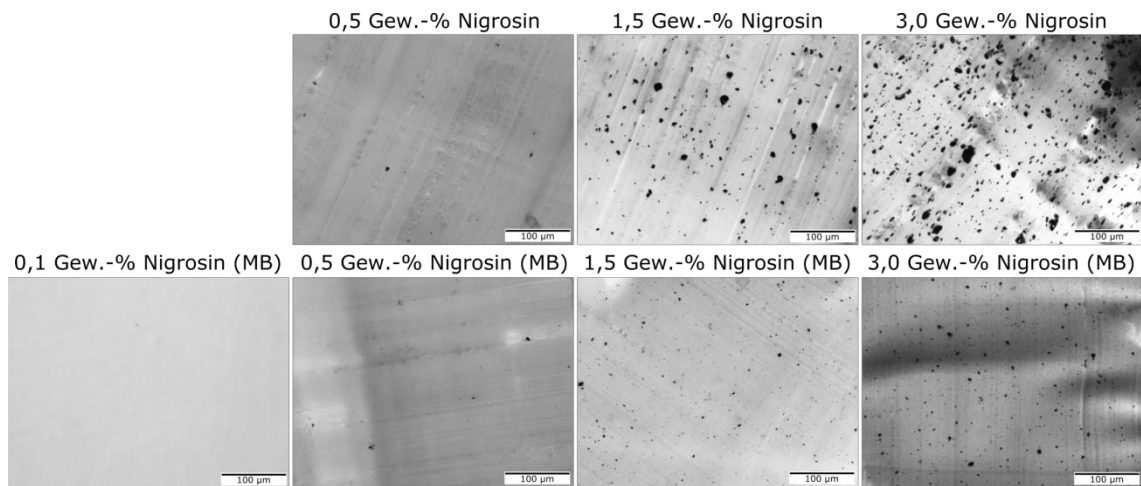


Abbildung 52: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten aus dem Granulatquerschnitt von PA 6-Compounds mit Nigrosin direkt und als Masterbatch (MB) verarbeitet in Abhängigkeit des Massenanteils

Im gesamten untersuchten Einsatzmengenbereich liegt die Kristallisationstemperatur der Compounds, welche unter Verwendung eines Masterbatches hergestellt wurde, unterhalb der Kristallisationstemperatur der Compounds, welche direkt mit Nigrosin verarbeitet wurden. Die Agglomeratgrößenverteilung bestätigt die Abhängigkeit der Antinukleierungswirkung von der Dispergiertgüte. Aufgrund der deutlich verbesserten Dispergierung wurden alle Untersuchungen außerhalb dieses Kapitels, falls nicht anders kenntlich gemacht, an PA 6-Nigrosin-Compounds durchgeführt, welche unter Verwendung eines Masterbatches hergestellt wurden.

Kombiniert man nun den Masterbatchansatz mit einer höheren Verarbeitungstemperatur, so kann bei einem Massenanteil von 3 % eine maximale Verzögerung der Kristallisationstemperatur von 23,6 °C erreicht werden (Abbildung 51). Der Prozess bietet weiteres Optimierungspotential, da auch unter Verwendung des Masterbatches weiterhin Agglomerate vorhanden sind. Erst bei einem Massenanteil von unter 0,1 % konnten keine Agglomerate mehr gefunden werden.

2.3.2 Steigerung der Antinukleierungseffizienz durch Kombination von Antinukleierungsmechanismen

In Kapitel 2.2 wird gezeigt, dass die Antinukleierungsmechanismen von Nigrosin und Lithiumchlorid sich grundlegend unterscheiden. Während Nigrosin die Keimbildung behindert, wird durch Lithiumchlorid das Keimwachstum verlangsamt. Ausgehend von dieser Erkenntnis wird angenommen, dass durch eine Kombination der beiden Mechanismen weniger Keime entstehen und diese gleichzeitig langsamer wachsen. Dies bietet möglicherweise einen Ansatz zur Steigerung der Antinukleierungseffizienz und wird im Folgenden untersucht.

Dazu werden PA 6-Compounds mit Nigrosin und Lithiumchlorid im Massenverhältnis 1:1 bei unterschiedlichen Massenanteilen im Compound und PA 6-Compounds mit verschiedenen Mischungsverhältnissen aus Nigrosin und Lithiumchlorid bei einem Massenanteil von 0,5% betrachtet. Die Compounds werden anhand der Peakkristallisationstemperatur T_{pc} aus DSC-Experimenten bei einer Kühlrate von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ verglichen. Die Peakkristallisationstemperaturen T_{pc} von PA 6-Compounds ohne und mit Nigrosin, Lithiumchlorid und einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid in Abhängigkeit des Massenanteils sind in Abbildung 53 dargestellt.

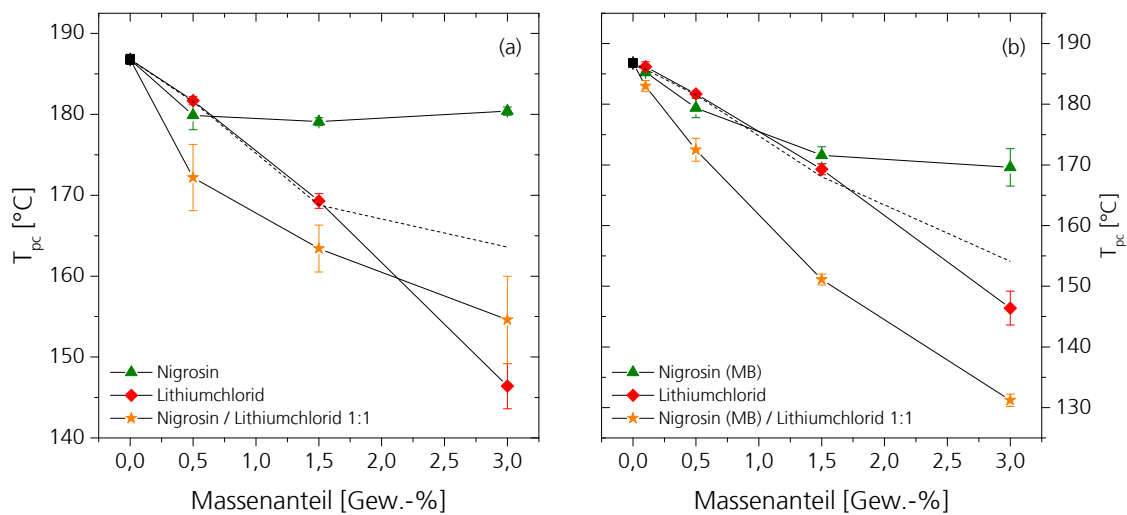


Abbildung 53: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6-Compounds mit Nigrosin, Lithiumchlorid und einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid (a) mit direkt verarbeitetem Nigrosin und (b) mit aus Masterbatch verarbeitetem Nigrosin in Abhängigkeit des Massenanteils

Die gestrichelte Linie beschreibt die theoretischen Kristallisationstemperaturen, welche man durch reine Addition der Werte der Einzelsubstanzen erhält. Die Kristallisationstemperaturen der Compounds mit einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid liegen tatsächlich wie erwartet unter den rechnerischen Kristallisationstemperaturen dieser Zusammensetzung. Die Kombination der Antinukleierungsmechanismen erzeugt also eine deutliche Steigerung der Antinukleierungseffizienz. Bei Massenanteilen von 0,5 % und 1,5 % einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid wird sogar eine synergistische Wirkung erzielt, weil die Kristallisationstemperaturen dieser Compounds niedriger liegen als die Kristallisationstemperaturen der Compounds mit gleichem Massenanteil der Einzelsubstanzen. Bei einem Massenanteil von 3 % wird bei der Direktverarbeitung des Nigrosins keine synergistische Wirkung erzielt. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, bildet Nigrosin Agglomerate und erzeugt somit mit steigendem Massenanteil im Compound keine lineare Verbesserung der Antinukleierungswirkung.

Vergleicht man Compounds, welche eine verbesserte Nigrosin-Dispergierung aufweisen (Abbildung 53, (b)), so liegen die Kristallisationstemperaturen sogar im gesamten Massenanteilsbereich unterhalb der Werte der Einzelsubstanzen bei gleichem Massenanteil. Die Kristallisationsverzögerung durch eine synergistische Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid beträgt somit bei einem Massenanteil von 0,5 % bereits 14,3 °C und erreicht bei einem Massenanteil von 3 % eine Kristallisationstemperatur, welche 55,6 °C unterhalb der Kristallisationstemperatur des reinen PA 6 liegt.

Um die Grenzen der synergistischen Zusammensetzung zu bestimmen, wurden Compounds mit Nigrosin und Lithiumchlorid im Massenverhältnis zwischen 1:4 und 4:1 hergestellt. Die Peakkristallisationstemperaturen in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses sind in Abbildung 54 aufgetragen. Die synergistische Wirkung tritt im gesamten untersuchten Zusammensetzungsbereich auf. Jedoch ist der Effekt bei Mischungsverhältnissen von 1:4 und 4:1 nicht signifikant. Tatsächlich liegt das Optimum bei einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid.

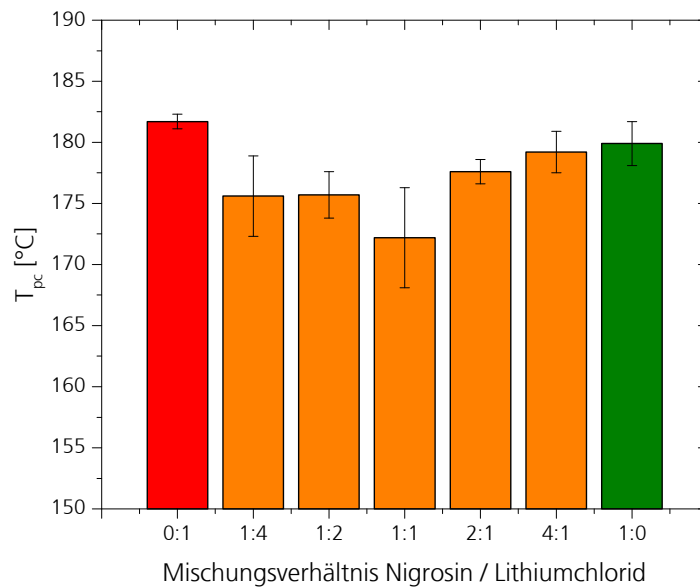


Abbildung 54: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6-Compounds mit 0,5 Gew.-% Nigrosin und Lithiumchlorid in Abhängigkeit des Mischungsverhältnisses

Es wurde angenommen, dass möglicherweise eine Steigerung der Effizienz der Antinukleierungswirkung rein durch die Kombination der Antinukleierungsmechanismen von Nigrosin und Lithiumchlorid erreicht werden kann. Die synergistische Wirkung kann jedoch auch andere Gründe haben. Oberflächenaktive Substanzen werden häufig als Dispergierhilfsmittel in Polymeren eingesetzt ^[51]. Eine Verbesserung der Dispergierung von Nigrosin durch Lithiumchlorid kann nicht der Grund für die synergistische Wirkung sein, weil diese bereits bei einem Massenanteil von 0,1% zu beobachten ist. In Abbildung 52 wurde gezeigt, dass bei diesem Massenanteil keine Agglomerate vorhanden sind.

Weiterhin könnte es sein, dass das Nigrosin über ionische Wechselwirkungen mit dem Lithiumchlorid stärker an das PA 6 gebunden wird und somit effektiver die Kettenanlagerung behindern kann. Eine mögliche Wechselwirkung zwischen Nigrosin und Lithiumchlorid wird im folgenden Kapitel betrachtet.

2.3.2.1 Einfluss von Nigrosin auf die ionischen Wechselwirkungen des Lithiumchlorid mit der Amidgruppe des PA 6

Wechselwirkungen von Lithiumchlorid und Nigrosin mit den Amidgruppen des PA 6 können durch die Untersuchung der Amid A- sowie Amid I- und II-Banden im Infrarotspektrum, analog der Experimente in Kapitel 2.1.1.4, identifiziert werden. Im Falle einer Wechselwirkung zwischen Nigrosin und Lithiumchlorid ist eine Änderung der Peakposition der Amid-Banden in den FTIR-Spektren der 1:1 Mischung im Vergleich zu den FTIR-Spektren der Einzelsubstanzen zu erwarten. Die FTIR-Spektren von PA 6-Compounds mit Nigrosin, Lithiumchlorid und einer 1:1 Mischung der beiden Substanzen sind in Abbildung 55 dargestellt und die Peakpositionen der Amid-Banden sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

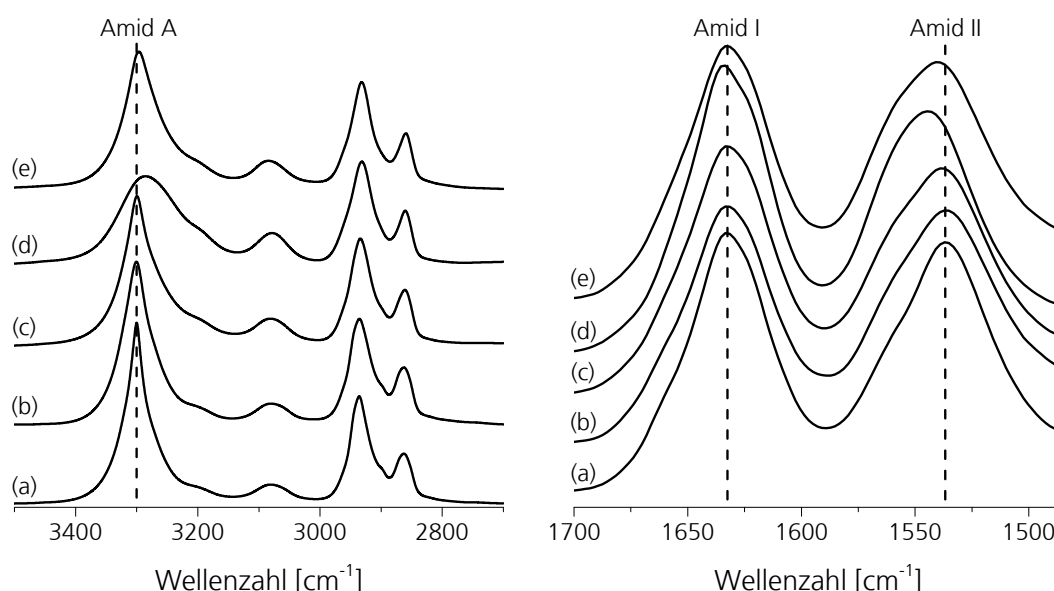


Abbildung 55: FTIR-Spektren von PA 6 (a) ohne und mit (b) 3,0 Gew.-% Nigrosin, (c) 1,5 Gew.-% Lithiumchlorid, (d) 3,0 Gew.-% Lithiumchlorid und (e) 3,0 Gew.-% Nigrosin / Lithiumchlorid 1:1 im Wellenzahlbereich zwischen 2700 cm⁻¹ und 3500 cm⁻¹ (links) und zwischen 1485 cm⁻¹ und 1700 cm⁻¹ (rechts)

Die Peakpositionen der Amid A- sowie Amid I- und II-Banden des Compounds mit 3 Gew.-% der synergistischen Mischung liegen im Bereich der Peakpositionen der Amid-Banden des Compounds mit 1,5 Gew.-% Lithiumchlorid. Es entsteht demnach keine synergistische Änderung der Peakposition der Amid-Banden durch die Kombination von Nigrosin und Lithiumchlorid. Dies bedeutet, dass die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Antinukleierungsmitteln und den Amidgruppen des PA 6 auch nicht synergistisch beeinflusst werden.

Tabelle 12: FTIR-Peakpositionen der Amid A-, Amid I und Amid II-Banden sowie die Änderung der Peakkristallisationstemperatur ΔT_{pc} von PA 6 ohne und mit Antinukleierungsmittel (ANM)

ANM	Anteil [Gew.-%]	Amid A [cm ⁻¹]	Amid I [cm ⁻¹]	Amid II [cm ⁻¹]	ΔT_{pc} [°C]
-	0	3300,0	1632,8	1536,6	0
Nigrosin	3,0	3300,4	1632,6	1536,4	-17,2
Lithiumchlorid	1,5	3299,5	1632,6	1538,1	-17,5
	3,0	3286,0	1634,1	1544,4	-40,0
Nigrosin / Lithiumchlorid 1:1	3,0	3296,4	1632,7	1540,1	-55,6

Ob der Synergismus zwischen Nigrosin und Lithiumchlorid tatsächlich nur durch die Kombination der Antinukleierungsmechanismen zu erklären ist, wird im Folgenden durch die Betrachtung der Kristallisationskinetik untersucht.

2.3.2.2 Kristallisationskinetik, Keimdichte und Keimwachstum

Um die Ursache der synergistischen Wirkung der Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid aufzuklären, wurden die nicht-isotherme Kristallisationskinetik und die Keimdichte sowie die Keimwachstumsrate nach der gleichen Vorgehensweise wie in Kapitel 2.2 bestimmt. Die Anfangskristallisationstemperatur T_{ic} und die Kristallisationsrate $(t_{0,5})^{-1}$ der synergistischen Zusammensetzung sowie der Vergleichszusammensetzungen sind in Abbildung 56 in Abhängigkeit der Kühlrate χ dargestellt.

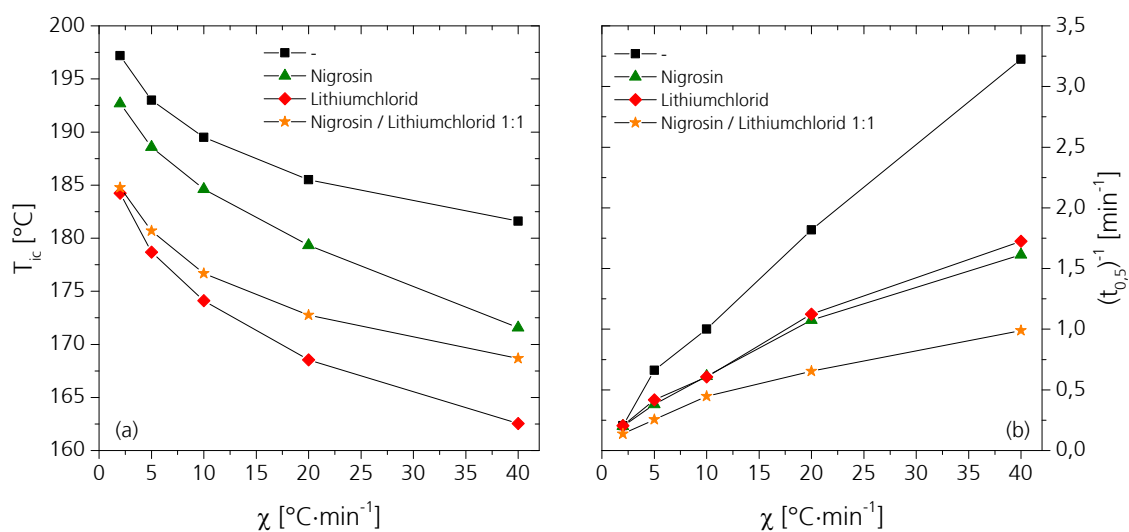


Abbildung 56: Die Anfangskristallisationstemperatur T_{ic} (a) und die Kristallisationsrate $(t_{0,5})^{-1}$ (b) von PA 6 ohne und mit 1,5 Gew.-% Nigrosin, Lithiumchlorid und einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid in Abhängigkeit der Kühlrate χ

Die Kombination von Nigrosin und Lithiumchlorid führt vor allem im Bereich niedriger Kühlraten zu einer Absenkung der Anfangskristallisationstemperaturen, gegenüber den Anfangskristallisationstemperaturen, welche sich durch reine Addition der Werte der Einzelsubstanzen errechnen lassen. Mit zunehmender Kühlrate nimmt der Effekt ab. Die Kristallisationsrate der synergistischen Zusammensetzung wird im Gegensatz dazu mit steigender Kühlrate größer.

Aus der Betrachtung der Kristallisationskinetik kann keine klare Ableitung in Bezug auf die Ursache der synergistischen Antinukleierungswirkung getroffen werden. Daher wurden aus polarisationsmikroskopischen Aufnahmen während der isothermen Kristallisation bei 196 °C die Keimdichte und die Keimwachstumsrate bestimmt. Repräsentative polarisationsmikroskopische Aufnahmen während der isothermen Kristallisation sind in Abbildung 57 abgebildet. Die daraus bestimmten Sphärolithradien in Abhängigkeit der Zeit sind in Abbildung 58 aufgetragen und die Keimwachstumsrate G , der mittlere Sphärolithradius r_m sowie die Keimdichte N sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

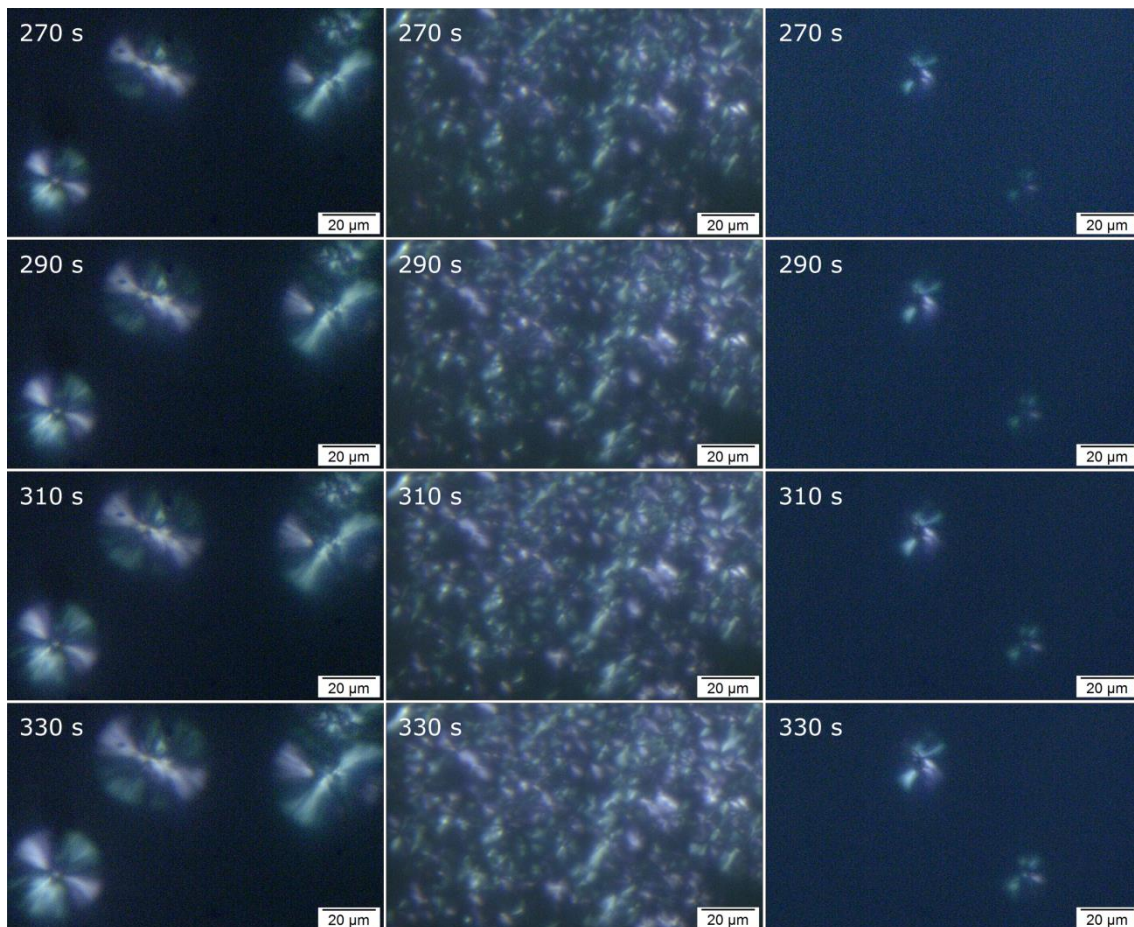


Abbildung 57: Repräsentative polarisationsmikroskopische Aufnahmen des isothermen Keimwachstums bei 196 °C von PA 6 mit 1,5 Gew.-% Nigrosin (links), Lithiumchlorid (Mitte) und einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid (rechts) zu verschiedenen Messzeiten

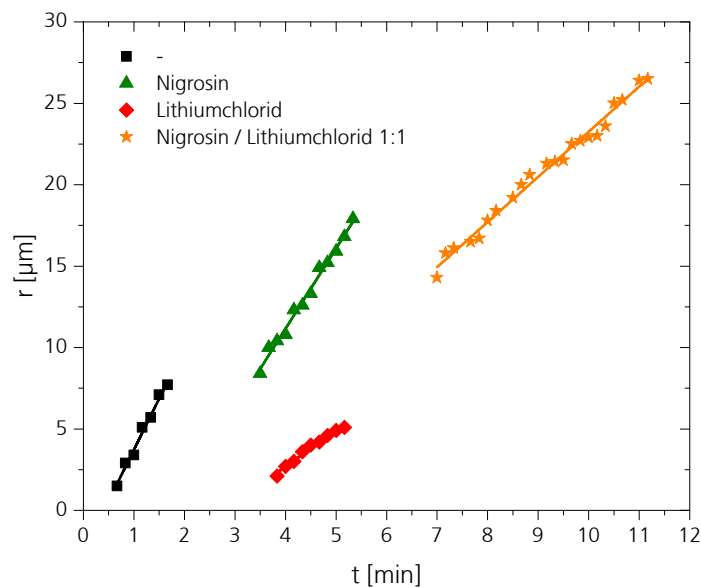


Abbildung 58: Sphärolithradien r in Abhängigkeit der Zeit t von PA 6 ohne und mit 1,5 Gew.-% Nigrosin, Lithiumchlorid und einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid

Die Keimdichte des Compounds mit einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid ist deutlich reduziert und liegt bei $5,8 \cdot 10^4 \text{ mm}^{-3}$. Dies entspricht in etwa der Keimdichte eines Compounds mit Nigrosin bei gleicher Einsatzmenge. Die Keimwachstumsrate wiederum wird nicht durch Nigrosin sondern nur durch Lithiumchlorid signifikant verringert. Die Keimwachstumsrate des PA 6 wird durch die synergistische Mischung in vergleichbarem Maße wie durch das reine Lithiumchlorid verringert. Durch die Kombination von Nigrosin und Lithiumchlorid werden also gleichzeitig die Keimdichte und die Keimwachstumsrate reduziert. Der Synergismus basiert demnach auf einer geringeren Anzahl von Sphärolithen, welche zusätzlich langsamer wachsen.

Tabelle 13: Keimwachstumsrate G , mittlerer Sphärolithradius r_m und Keimdichte N

ANM	G [$\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$]	r_m [μm]	N [mm^{-3}]
-	$5,63 (\pm 1,35)$	$4,8 (\pm 0,9)$	$2,2 \cdot 10^6$
Nigrosin	$5,26 (\pm 0,89)$	$16,1 (\pm 6,9)$	$5,8 \cdot 10^4$
Lithiumchlorid	$2,51 (\pm 0,95)$	$4,4 (\pm 0,9)$	$2,8 \cdot 10^6$
Nigrosin / Lithiumchlorid 1:1	$3,04 (\pm 0,40)$	$15,2 (\pm 7,8)$	$6,8 \cdot 10^4$

2.3.3 Fazit zur Steigerung der Antinukleierungseffizienz

Die Antinukleierungseffizienz wurde durch die Optimierung der verfahrenstechnischen Parameter und durch die Kombination von Antinukleierungsmechanismen erfolgreich gesteigert.

Die Antinukleierungswirkungen von OP-1 und Lithiumchlorid waren im untersuchten Einsatzmengenbereich robust gegen Anpassungen der Schneckendrehzahl und der Zylindertemperatur. Dies bedeutet zum einen, dass Prozessschwankungen während der Extrusion keinen signifikanten Einfluss auf die Antinukleierung haben. Zum anderen besteht für diese Antinukleierungsmittel im betrachteten Prozessfenster aber auch keine Möglichkeit der Optimierung durch die Auswahl der Verfahrensparameter. Nigrosin dahingegen bildet, trotz seiner Löslichkeit im Polymer, Agglomerate und kann dadurch, besonders bei Einsatzmengen ab 0,5 Gew.-%, seine Wirkung nicht optimal entfalten. Durch eine Erhöhung der Verweilzeit und der Temperatur wurde der mittlere Agglomeratdurchmesser des Nigrosins verringert. Als geeignete Lösung, um eine gute Dispergierung des Nigrosins mit geringer mechanischer und thermischer Belastung des Polymers zu erreichen, hat sich die Verwendung eines Masterbatches bewährt.

Die Antinukleierungsmechanismen von Nigrosin und Lithiumchlorid unterscheiden sich grundlegend. Kombiniert man die beiden Mechanismen, so wird sogar eine synergistische Steigerung der Antinukleierungseffizienz erreicht. Die Ursache für den Synergismus liegt darin, dass die Antinukleierungsmittel in Kombination die Keimdichte durch Nigrosin verringern und die vorhandenen Keime anschließend durch Lithiumchlorid langsamer wachsen. Im Gegensatz zu Nukleierungsmitteln, welche bereits bei Einsatzmengen unter 100 ppm effektiv sind^[51], zeigen die bisher bekannten Antinukleierungsmittel erst ab einem Massenanteil von 0,5 % signifikante Effekte. Durch die Kombination der Antinukleierungsmechanismen wird die Kristallisation bereits bei 1000 ppm signifikant verzögert. Außerdem eröffnet dieses Ergebnis neue Möglichkeiten die Antinukleierung anwendungsorientiert einzustellen.

2.4 Charakterisierung antinukleierter PA 6-Compounds

Die Kristallinität und die Kristallmodifikationen von Polyamiden werden maßgeblich von den Abkühlbedingungen beeinflusst^[4]. Da Antinukleierungsmittel die Kristallisationskinetik verlangsamen, ist eine Verringerung der Kristallinität zu erwarten. Diese wiederum steht in direktem Zusammenhang mit anwendungsrelevanten Compouneigenschaften. Diese sind vor allem die mechanischen Eigenschaften, z. B. die Zugeigenschaften, und die für Polyamide typische Wasseraufnahme. Im Folgenden wird also der Einfluss von OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid sowie einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid auf die Kristallinität und die Kristallmodifikationen untersucht. Im Anschluss werden die Wasseraufnahme sowie die mechanischen Eigenschaften aus dem Zugversuch bestimmt.

2.4.1 Kristallinität, Kristallmodifikationen und Schmelztemperaturen

Die Kristallinität, die Kristallphasenzusammensetzung und die Lamellendicken können aus der Analyse des Schmelzverhaltens abgeleitet werden. Dazu werden antinukleierte PA 6-Compounds kalorimetrisch untersucht. Die Thermogramme der antinukleierten PA 6-Compounds sind in Abbildung 59 dargestellt.

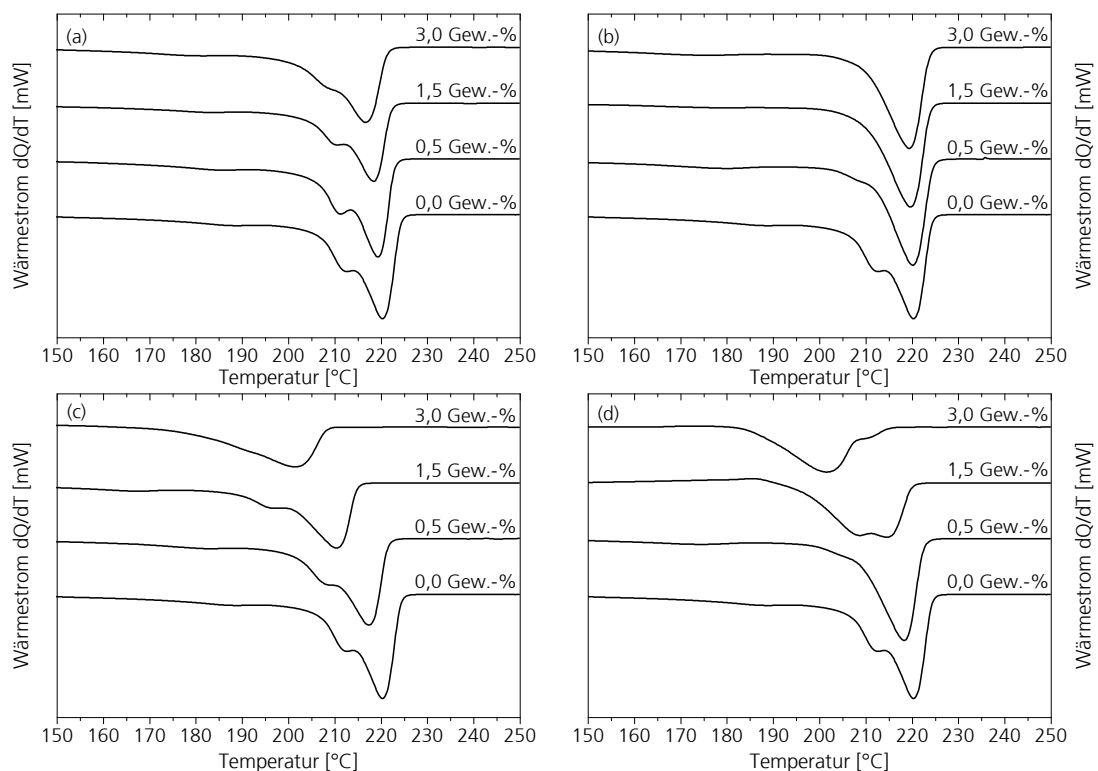


Abbildung 59: Thermogramme von PA 6-Compounds mit (a) OP-1, (b) Nigrosin, (c) Lithiumchlorid und (d) einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid. [2. Heizzyklus; Heizrate: $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$]

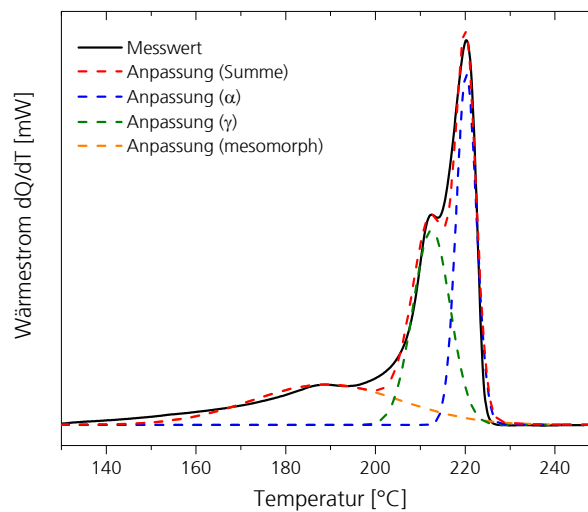


Abbildung 60: Beispielanalyse einer Schmelzkurve durch Kurvenanpassung mit Gaußkurven

Das Thermogramm des ersten Heizzyklus wird durch die verarbeitungsbedingte Vorgeschichte beeinflusst. Damit alleine die Materialeigenschaften untersucht werden können, wird daher der zweite Heizzyklus betrachtet. Es sind mehrere Peaks identifizierbar, welche auf den Polymorphismus des PA 6 zurückzuführen sind. Kristalle der α -Modifikation schmelzen bei einer Temperatur von 220 °C und Kristalle der γ -Modifikation schmelzen zwischen 210 °C und 217 °C ^[174–176]. Der Abfall der Kurve zwischen 150 °C und 200 °C entsteht durch das Schmelzen metastabiler Strukturen. Während die Gesamtenthalpie zur Bestimmung der Kristallinität genutzt werden kann, lässt die Intensität und Lage der einzelnen Schmelzpeaks Rückschlüsse auf die Phasenzusammensetzung und die Dickenverteilung der Lamellen zu. Zur weiteren Analyse wurde eine Kurvenanpassung durch Gaußkurven durchgeführt. Diese ist beispielhaft in Abbildung 60 dargestellt.

2.4.1.1 Kristallinität

Die Kristallinität w_c eines teilkristallinen Polymers beschreibt den kristallinen Anteil des Polymers als prozentualen Wert des vollständig kristallinen Polymers. Dieser Wert kann aus dem Verhältnis der Schmelzenthalpie ΔH_m des Compounds und dem Literaturwertes der Schmelzenthalpie des vollständig kristallinen Polymers ΔH_m^0 bestimmt werden. Die Schmelzenthalpie des vollständig kristallinen Polymers ist abhängig von der Kristallmodifikation. Illers bestimmte ΔH_m^0 der α -Modifikation mit 241 J·g⁻¹ und der γ -Modifikation mit 239 J·g⁻¹. Bei der Abkühlung aus der Schmelze entstehen allerdings auch metastabile Strukturen. Außerdem kann es während des Schmelzens, falls die Kristallisation wie im Falle von beispielsweise Lithiumchlorid behindert wird,

zur Rekristallisation kommen. Diese Phänomene lassen keine Bestimmung der Gesamtenthalpie durch Addition der Fraktionen aus Abbildung 60 zu. Es wird also der von van Krevelen^[177] empfohlene Wert von $230 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ für die Gesamtenthalpie verwendet. Um die Abnahme des kristallisierbaren Volumens durch die Anwesenheit der Antinukleierungsmittel zu berücksichtigen, wird ΔH_m auf den Massenanteil des PA 6 bezogen. Abbildung 61 zeigt die Abhängigkeit der Kristallinität des PA 6 vom Massenanteil der Antinukleierungsmittel OP-1, Nigrosin, Lithiumchlorid und einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid.

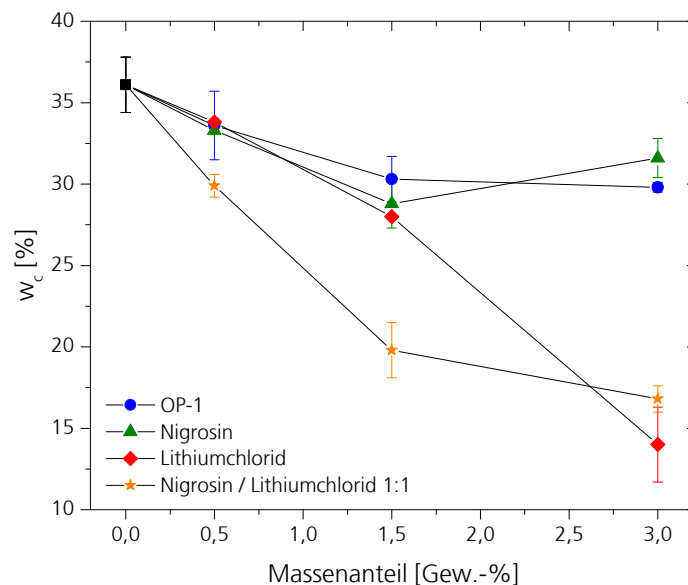


Abbildung 61: Kristallinität w_c von PA 6-Compounds in Abhängigkeit des Massenanteils der Antinukleierungsmittel OP-1, Nigrosin, Lithiumchlorid und einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid

Die Kristallinität des PA 6 sinkt mit zunehmendem Massenanteil der Antinukleierungsmittel. Sie korreliert mit der Erniedrigung der Kristallisationstemperatur (Abbildung 17). Die Abnahme der Kristallinität durch Lithiumchlorid und OP-1 bestätigt die Ergebnisse von Ciferri^[115] bzw. La Mantia et al.^[99]. Sie berichteten von einer Abnahme der Kristallinität durch 2 Gew.-% Lithiumchlorid und 0,05 Gew.-% OP-1 um 18,0 % bzw. 2,2 %.

Auch durch Nigrosin wird die Kristallinität des PA 6 verringert. Die Zunahme der Kristallinität bei einem Massenanteil von 3 % kann mit der abnehmenden Dispergiereigenschaften des Nigrosins bei hohen Einsatzmengen begründet werden (vgl. Kapitel 2.3.1). Sukata et al.^[140] konnten den Einfluss des Nigrosins auf die Kristallinität von PA 66 nicht eindeutig klären. Sie bestimmten w_c durch DSC-Messungen und mittels Weitwinkel-Röntgenstreuung (engl. wide angle x-Ray

scattering, WAXS). Die Ergebnisse widersprachen einander. Während die DSC-Ergebnisse keine Abnahme der Kristallinität zeigten, bestätigen die WAXS-Ergebnisse das Gegenteil. Dieser Widerspruch wurde durch die Unterschiede in der Abkühlgeschwindigkeit zwischen der DSC-Messung und der Herstellung von Folien für die WAXS-Messungen begründet.

Die 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid beeinflusst die Kristallinität des PA 6 ebenso synergistisch wie die Kristallisationstemperatur. Im Vergleich zu unmodifiziertem PA 6 sinkt die Kristallinität durch die synergistische Zusammensetzung bei einem Massenanteil von 1,5 % bereits um 16,3 %.

2.4.1.2 Kristallmodifikationen

Um die Phasenzusammensetzung der kristallinen Phase des PA 6 zu ermitteln, werden die Fraktionen der Schmelzkurven, welche der α - und der γ -Modifikation zugeordnet wurden (Abbildung 60), integriert. Die relativen Anteile ϕ der α - und der γ -Modifikation antinukleierter Compounds sind in Abbildung 62 in Abhängigkeit des Massenanteils des Antinukleierungsmittels dargestellt.

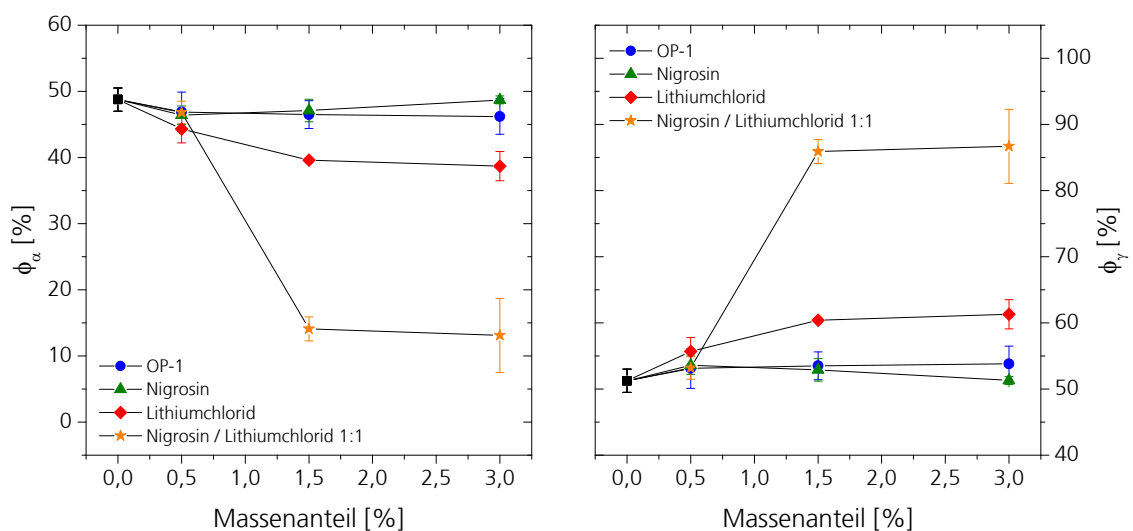


Abbildung 62: Relativer Anteil der (a) α - Modifikation ϕ_α und (b) γ -Modifikation ϕ_γ antinukleierter PA 6-Compounds in Abhängigkeit des Massenanteils des Antinukleierungsmittels

In Abhängigkeit der angewandten Abkühlbedingungen setzte sich die kristalline Phase des PA 6 aus einem relativen Anteil der α - Modifikation von 48,8 % und einem relativen Anteil der γ -Modifikation von 51,2 % zusammen. Weder OP-1 noch Nigrosin beeinflussen die Phasenzusammensetzung signifikant. Lithiumchlorid wiederum begünstigt die Ausbildung der γ -Modifikation. Bei einem Massenanteil von 3 % steigt der relative Anteil der γ -Modifikation auf

61,3 %. Votteler et al.^[116] berichteten, basierend auf WAXS-Messungen, von der Ausbildung einer metastabilen γ -ähnlichen Kristallmodifikation in PA 6 durch die Anwesenheit von Lithiumchlorid. Sie begründeten dies damit, dass Lithiumchloridionen wahrscheinlich während des schnellen Abkühlens aus der Schmelze nicht vollständig aus den kristallinen Bereichen herausdiffundieren können.

Durch die 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid wird die Phasenzusammensetzung deutlich zu Gunsten der γ -Modifikation verschoben. Möglicherweise begünstigt das Nigrosin den Einbau des Lithiumchlorids in die kristalline Phase. Aufgrund der geringen Wechselwirkungen von OP-1 und Nigrosin mit den Amidgruppen des PA 6 und der Tatsache, dass durch beide Antinukleierungsmittel die Phasenzusammensetzung nicht beeinflusst wird, ist davon auszugehen, dass weder OP-1 noch Nigrosin in die kristalline Phase eingebaut werden.

2.4.1.3 Schmelztemperaturen

Neben dem Einfluss der betrachteten Antinukleierungsmitteln auf die Kristallinität und Kristallmodifikationen ist in den Thermogrammen in Abbildung 59 auch eine Verschiebung der Peakmaxima und somit der Schmelztemperaturen T_m zu sehen. Die Schmelztemperaturen der γ -Modifikation T_{m1} und der α -Modifikation T_{m2} antinukleierter PA 6-Compounds in Abhängigkeit des Massenanteils des Antinukleierungsmittels sind in Abbildung 63 dargestellt.

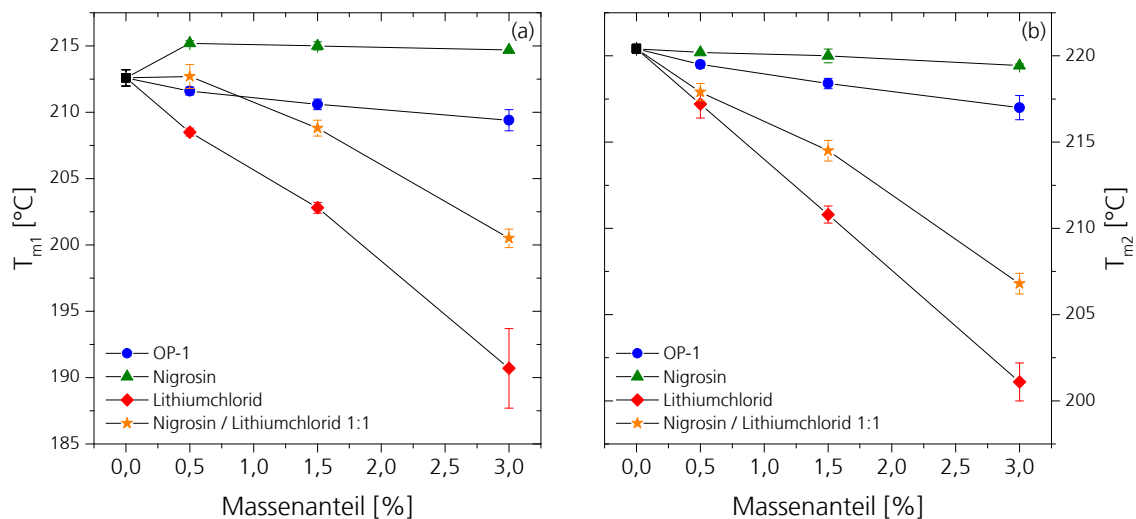


Abbildung 63: Schmelztemperaturen T_{m1} (a) und T_{m2} (b) von PA 6-Compounds in Abhängigkeit des Massenanteils der verwendeten Antinukleierungsmittel

Die Antinukleierungsmittel OP-1, Lithiumchlorid und eine 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid verringern die Schmelztemperaturen der α - und der γ -Modifikation gleichermaßen. Dieses Phänomen kann zum einen mit der Ausbildung unvollkommener Kristalle und zum anderen mit kleineren Lamellendicken begründet werden ^[178]. Dies bestätigt die Ergebnisse der Lamellendickenbestimmung durch Kleinwinkel-Röntgenstreuung an PA 6-Compounds mit Lithiumchlorid von Bianchi et al. ^[119]. Die Abnahme der Lamellendicken durch OP-1 kann möglicherweise mit dem Einbau der Biphenyleinheit in die Polymerkette erklärt werden. Die Biphenyleinheit stellt eine Struktur dar, welche nicht in den Kristall eingebaut werden kann und vergrößert somit die amorphe Phase zwischen den Lamellenkristallen.

Im Gegensatz zu Lithiumchlorid und OP-1 bewirkt Nigrosin keine Absenkung der Schmelztemperaturen von PA 6. Dies bestätigt die Untersuchungen an aus Lösung kristallisierten PA 66-Compounds mit Nigrosin von Sukata et al. ^[140].

2.4.2 Wasseraufnahme

Der Wassergehalt von PA 6 beeinflusst seine Gebrauchseigenschaften ^[4]. Beispielsweise nimmt zum einen die Zähigkeit mit steigender Wasseraufnahme zu und zum anderen nehmen die Festigkeit und die Steifigkeit ab. Die Wasseraufnahme wiederum nimmt mit der Kristallinität ab. Es ist also wichtig, den Einfluss der Antinukleierungsmittel auf die Wasseraufnahme zu betrachten. Der Wassergehalt von PA 6 ohne und mit 1,5 Gew.-% OP-1, Nigrosin und Lithiumchlorid sowie einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid in Abhängigkeit der Lagerungsdauer ist in Abbildung 64 aufgetragen.

Die Wasseraufnahme von PA 6 nimmt mit der Lagerungsdauer zu und erreicht eine Sättigung bei 9 Gew.-%. Dieser Wert kann auch in der Literatur wiedergefunden werden ^[4]. OP-1 und Nigrosin reduzieren die Wasseraufnahme geringfügig. Dies steht im Widerspruch zur Abnahme der Kristallinität durch die beiden Antinukleierungsmittel. Lithiumchlorid wiederum steigert die Wasseraufnahme deutlich. Bereits nach 47 Tagen wird eine maximale Wasseraufnahme von 13,6 Gew.-% erreicht. Dies bestätigt die Ergebnisse von Acierno et al. ^[122], welche eine nahezu Verdopplung der Wasseraufnahme bei der Lagerung bei 60 % relativer Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 25 °C durch 4 Gew.-% Lithiumchlorid in PA 6 fanden.

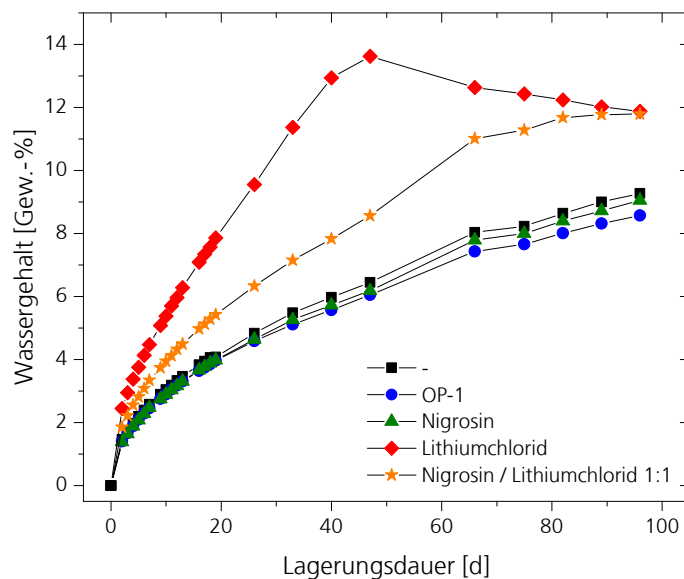


Abbildung 64: Wassergehalt von PA 6-Probekörpern ohne und mit 1,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel in Abhängigkeit der Lagerung in destilliertem Wasser bei 23 °C

Die Zunahme der Wasseraufnahme des PA6 durch eine 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid liegt bis zu einer Lagerungsdauer von 47 Tagen zwischen den Werten der Einzelsubstanzen. Im Gegensatz zu dem PA 6-Compound mit einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid nimmt der Wassergehalt des PA 6-Compounds mit Lithiumchlorid nach 47 Tagen wieder ab. Möglicherweise wird durch die Wasserlagerung das Lithiumchlorid aus dem PA 6 extrahiert. Um dies zu untersuchen, wurde Granulat von PA 6-Compounds ohne und mit 3 Gew.-% Lithiumchlorid und einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid für 24 h bei 23 °C mit destilliertem Wasser extrahiert. Die Peakkristallisationstemperaturen T_{pc} vor und nach der Extraktion sind in Abbildung 65 dargestellt.

Die Extraktion mit destilliertem Wasser hat keinen signifikanten Einfluss auf die Kristallisationstemperatur des PA 6. Die Kristallisationsverzögerung durch Lithiumchlorid wird allerdings durch die Extraktion fast vollständig zurückgestellt. Dies bestätigt die Annahme, dass das Lithiumchlorid aus dem PA 6 extrahiert wird. In Anwesenheit von Nigrosin wird die Extraktion anscheinend behindert. Deshalb ist auch keine Abnahme der Wasseraufnahme nach 47 Tagen bei dem Compound mit der 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid zu beobachten. Im vorangehenden Kapitel wurde gefunden, dass die Anwesenheit von Nigrosin möglicherweise den Einbau des Lithiumchlorids in die kristalline Phase begünstigt. Lithiumchlorid kann jedoch nur aus amorphen Bereichen extrahiert werden. Dies erklärt die Stabilisierung der Antinukleierungswirkung des Lithiumchlorids durch Nigrosin gegen Wasser.

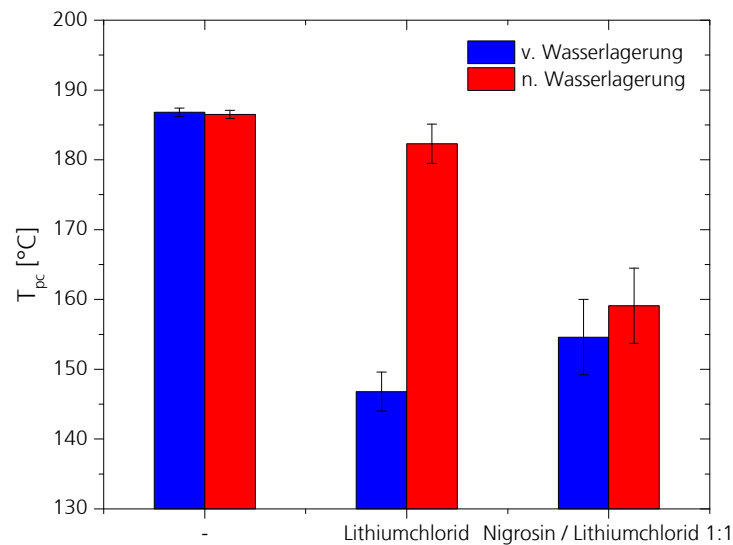


Abbildung 65: Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von PA 6 ohne und mit 3 Gew.-% Lithiumchlorid und einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid vor und nach einer Lagerung in destilliertem Wasser bei 23 °C für 24 h

2.4.3 Zugeigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften von Polymeren können durch verschiedene Testverfahren ermittelt werden. Der Zugversuch gilt als der „Grundversuch der mechanischen Werkstoffprüfung“^[179]. Mit ihm werden die Steifigkeit und die Festigkeit eines genormten Prüfkörpers unter gleichmäßiger Dehnung ermittelt. Repräsentative Zugversuchskurven von PA 6-Compounds mit einem Massenanteil von 1,5 % OP-1, Nigrosin, Lithiumchlorid und einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid sind in Abbildung 66 zu sehen.

Die mechanischen Eigenschaften werden durch den Wassergehalt des Polyamids beeinflusst. Das Einstellen eines vergleichbaren Wassergehaltes durch Konditionieren der Probekörper ist zum Vergleich der antinukleierten Compounds nicht möglich, weil die Wasseraufnahmegeschwindigkeit und die Wasseraufnahmekapazität, wie im vorangehenden Kapitel gezeigt, durch Lithiumchlorid deutlich zunimmt. Die Untersuchungen werden also an spritztrockenen Probekörpern durchgeführt.

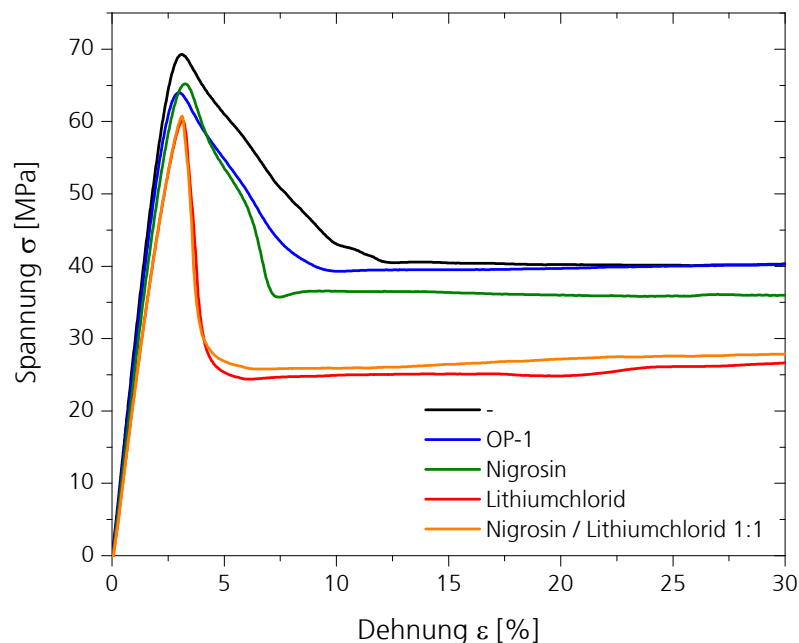


Abbildung 66: Repräsentative Zugversuchskurven von spritztrockenen PA 6-Probekörpern mit 1,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel bei einer Traversengeschwindigkeit von 50 mm·min⁻¹

Dem Zugversuch können verschiedene Kennwerte entnommen werden. Bei teilkristallinen Polymeren, welche eine ausgeprägte Fließgrenze aufweisen, beschreiben die Streckspannung σ_y und der Elastizitätsmodul (E-Modul) die anwendungsrelevanten Größen der Festigkeit und Steifigkeit. Für das unmodifizierte PA 6 liegen die Streckspannung bei 69,3 MPa und der E-Modul bei 2810 MPa. Vergleichbare Werte werden in der Literatur gefunden ^[4,180]. Durch die untersuchten Antinukleierungsmittel sinken die Festigkeit und die Steifigkeit des PA 6. Die Zugeigenschaften hängen von der Kristallinität ab. Daher sind die Streckspannung und der E-Modul in Abbildung 67 als Funktion der Kristallinität aufgetragen.

Für die antinukleierten Compounds korrelieren die mechanischen Eigenschaften mit der Kristallinität. OP-1 und Nigrosin beeinflussen die Festigkeit und Steifigkeit am geringsten und Lithiumchlorid am stärksten. Die Werte der 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid liegen zwischen den Werten der Einzelsubstanzen.

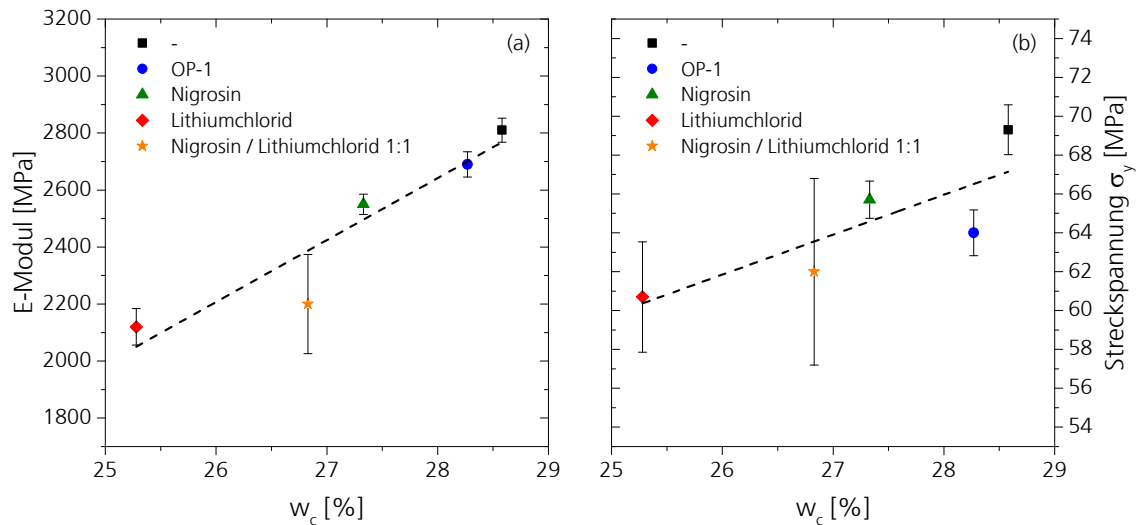


Abbildung 67: E-Modul (a) und Streckspannung σ_y (b) von spritzgetrockneten PA 6-Probekörpern mit 1,5 Gew.-% Antinukleierungsmittel in Abhängigkeit ihrer Kristallinität w_c

Die Kristallinitätsgrade in Abbildung 67 entsprechen nicht den in Kapitel 2.4.1.1 gefundenen Zusammenhängen. Zur Herstellung der Spritzgussprobekörper mussten, gemäß der Schmelzpunktniedrigung durch Lithiumchlorid, die Verarbeitungstemperaturen angepasst werden. Da die Schmelztemperatur durch das reine Lithiumchlorid stärker verringert wurde als durch die 1:1 Mischung mit Nigrosin, lagen unterschiedliche thermische Randbedingungen vor. Somit wurden auch unterschiedliche Kristallinitätsgrade erzielt.

2.4.4 Fazit der Charakterisierung antinukleierter PA 6-Compounds

Neben einer effizienten Antinukleierung sind für den industriellen Einsatz von Antinukleierungsmitteln auch die anwendungsrelevanten Eigenschaften von Bedeutung. Viele davon werden maßgeblich durch die Kristallinität des Compounds gesteuert. Diese nimmt, bedingt durch die veränderte Kristallisationskinetik, durch die untersuchten Antinukleierungsmittel ab.

Lithiumchlorid senkt neben der Kristallinität auch die Schmelztemperatur von PA 6. Durch die Koordination des Lithiumchlorids an die Amidgruppe des PA 6 wird die Phasenzusammensetzung verändert und die Lamellendicken nehmen ab. Durch den großen Einfluss des Lithiumchlorid auf die Kristallbildung von PA 6 nehmen die Festigkeit und die Steifigkeit des Compounds ab. Unabhängig von der Kristallinität nimmt durch Lithiumchlorid die Wasseraufnahme des PA 6 drastisch zu.

Entsprechend der geringeren Antinukleierungseffizienz des OP-1 wird auch die Kristallinität von PA 6 im Vergleich zu Lithiumchlorid weniger reduziert. Die Festigkeit und die Steifigkeit werden durch OP-1 daher auch geringer beeinflusst. OP-1 erzeugt keine Wechselwirkungen mit den Amidgruppen des PA 6 und hat deshalb auch keinen Einfluss auf die relativen Anteile der Kristallmodifikationen. Andererseits sinkt durch OP-1 die Schmelztemperatur und somit die mittlere Lamellendicke. Dies kann möglicherweise mit dem Einbau der Biphenyleinheit in die Polymerkette erklärt werden. Die Biphenyleinheit stellt eine Struktur dar, welche nicht in den Kristall eingebaut werden kann und vergrößert somit die amorphe Phase zwischen den Lamellenkristallen. Die Wasseraufnahme des PA 6 wird trotz der verringerten Kristallinität durch OP-1 nicht erhöht.

Auch der Einfluss von Nigrosin auf die Kristallinität von PA 6 steht im Zusammenhang mit seiner Antinukleierungseffizienz. Im Gegensatz zu Lithiumchlorid und OP-1 nimmt Nigrosin weder Einfluss auf die Phasenzusammensetzung noch auf die Schmelztemperatur. Es wird also mutmaßlich nicht in die kristalline Phase eingebaut. Dies kann damit begründet werden, dass Nigrosin weder signifikante ionische noch kovalente Bindungen zu PA 6 ausbildet. Die Abnahme der Festigkeit und Steifigkeit durch Nigrosin korreliert mit der Abnahme der Kristallinität. Die Wasseraufnahme wird durch Nigrosin wiederum nicht gesteigert.

Durch eine 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid wird die Kristallinität des PA 6 gleichermaßen synergistisch verringert wie die Kristallisationstemperatur. Die Festigkeit und Zähigkeit des Compounds ist nur abhängig von der Kristallinität. Die Abnahme der Schmelztemperatur, und damit der mittleren Lamellendicke, nimmt ebenso wie die Wasseraufnahme einen Mittelwert zwischen dem reinen Nigrosin und dem reinen Lithiumchlorid an. Beide Größen werden also rein durch das Lithiumchlorid gesteuert. Allerdings wurde gefunden, dass Nigrosin wahrscheinlich den Einbau des Lithiumchlorids in die kristalline Phase begünstigt. Dadurch wird die Phasenzusammensetzung stärker zugunsten der γ -Modifikation verschoben und die Extraktion von Lithiumchlorid aus dem Compound durch Wasserlagerung behindert.

Die betrachteten Antinukleierungsmittel beeinflussen die Eigenschaften des Compounds gemäß ihrer Antinukleierungsmechanismen. In Abhängigkeit ihrer Wechselwirkungen mit dem PA 6 werden die Kristallinität, die mechanischen Eigenschaften und die Wasseraufnahme mehr oder weniger stark beeinflusst. Die Auswahl eines geeigneten Antinukleierungsmittels muss also anwendungsbezogen geschehen.

3 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Das Ziel dieser Dissertation war es, den Zusammenhang zwischen der Struktur und der kristallisationsverzögernden und/oder kristallisationshemmenden Wirkung von Antinukleierungsmitteln in aliphatischen Polyamiden aufzuklären, um daraus Ansätze zur Steigerung der Antinukleierungseffizienz zu entwickeln.

Um mögliche physikalische Antinukleierungsmechanismen, wie die Behinderung der Kettenanlagerung während der Keimbildung und des Keimwachstums oder die Einschränkung der Kettenbeweglichkeit, den chemischen Mechanismen der Antinukleierungsmittel zuordnen zu können, wurden ausgewählte Antinukleierungsmittel aus den Substanzklassen der Kettenverlängerer, der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Metallhalogenide systematisch untersucht.

Dazu wurden geringe Mengen, d. h. zwischen 0,1 und 3 Gew.-%, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit (OP-1), Nigrosin und Lithiumchlorid mit einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder in PA 6 eingearbeitet. Experimente zur Aufklärung der Mechanismen wurden auch bei höheren Massenanteilen, mit Vergleichssubstanzen und in anderen Polymeren vorgenommen. Durch Vergleichsversuche in anderen Polymeren wurde zunächst die Abhängigkeit der Antinukleierungswirkung von den polymertypischen funktionellen Wiederholungseinheiten und Endgruppen bestimmt. In weiteren Experimenten wurde mittels kalorimetrischer (DSC), rheologischer (DMTA, MVR) und spektroskopischer Messungen (FTIR) sowie Messungen zur Bestimmung der molaren Masse (GPC, VZ), die chemischen Mechanismen zwischen den betrachteten Antinukleierungsmitteln und dem PA 6 aufgeklärt. Durch Vergleichsversuche konnte die Abhängigkeit der Effizienz der Antinukleierungsmittel von ihrer chemischen Struktur im Kontext ihres chemischen Mechanismus verdeutlicht werden. Weiterhin wurde die isotherme und nicht-isotherme Kinetik durch DSC-Messungen bestimmt. Die Interpretation des Einflusses der Antinukleierungsmittel auf die Kristallisationskinetik wurde durch polarisationsmikroskopische Aufnahmen während der isothermen Kristallisation unterstützt. Aus den gekoppelten Erkenntnissen der vorangehenden Experimente konnten nun Ansätze zur Optimierung der Antinukleierungseffizienz entwickelt und validiert werden. Zum Schluss wurde auch die Frage beantwortet, welchen Einfluss Antinukleierungsmittel auf anwendungsrelevante Compouneigenschaften wie die Kristallinität und die Kristallmodifikationen sowie die Wasseraufnahme und die mechanischen Eigenschaften aus dem Zugversuch haben.

Als Reaktionsprodukt des OP-1 mit PA 6 wurde eine „H“-förmige Verzweigungsstruktur identifiziert. Diese entsteht neben dem Oxidationsprodukt des OP-1 und einer möglichen linearen Kettenverlängerung durch eine nukleophile Substitutionsreaktion, bei dem der Phosphor des OP-1 als aktives Zentrum dient. In Vergleichsversuchen mit anderen multifunktionalen Phosphoniten, Phosphiten und einem Phosphat korrelierte die Antinukleierungseffizienz mit der Abnahme des MVR-Wertes und damit mit der Zunahme der molaren Masse. Es wurde kein signifikanter Einfluss der Verzweigung des PA 6 auf die Antinukleierungswirkung gefunden. Tatsächlich wurden jedoch durch die Verzweigung eine Steigerung der Scherratenabhängigkeit der Viskosität und damit ein geringeres Drehmoment bei der Verarbeitung im Extruder erreicht. Dies qualifiziert das OP-1 im Vergleich zu herkömmlichen bifunktionalen Kettenverlängern für den Einsatz als Antinukleierungsmittel in der Schmelzverarbeitung.

Die durch Votteler^[116] postulierte labile Vernetzung des PA 6 durch ionische Wechselwirkungen mit Metallhalogeniden konnte durch die mechanistischen Untersuchungen auch an Compounds nachgewiesen werden, welche in der Schmelze verarbeitet wurden.

Ein dritter Mechanismus wurde für die Wechselwirkungen des Nigrosins mit dem PA 6 formuliert. Sukata et al.^[140] leiteten aus einem Anstieg der Glasübergangstemperatur einen Zusammenhang zwischen der Antinukleierungswirkung des Nigrosins und seinen Wechselwirkungen mit PA 66 ab. Die vorliegenden Ergebnisse haben bei kleinen Einsatzmengen des Nigrosins keine Änderung der Glasübergangstemperatur oder der Lage der Amidbanden in Infrarotspektren im Vergleich zu reinem PA 6 gezeigt. Bei den gleichen Einsatzmengen wurde jedoch bereits eine deutliche Antinukleierungswirkung festgestellt. Die Antinukleierungswirkung des Nigrosins kann also nicht alleine durch Wechselwirkungen mit dem Polyamid begründet werden. Allerdings kann Nigrosin durch seine Aminogruppen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Säureendgruppen bzw. dem Sauerstoffatom der Amidgruppe des PA 6 ebenso wie zwischen den Nigrosinmolekülen ausbilden. Die Fließkurve eines PA 6-Compounds mit Nigrosin hat weiterhin eine ausgeprägte Fließgrenze gezeigt. Dies bedeutet, dass neben Wechselwirkungen des Nigrosins mit der Polyamidkette möglicherweise Wechselwirkungen zwischen den Nigrosinmolekülen und eine damit verbundene Netzwerkstruktur für die Antinukleierungswirkung verantwortlich sind. Aus Vergleichsversuchen hat sich als weiteres wichtiges Strukturmerkmal der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ein Mindestkondensationsgrad von 3 kondensierten Ringen und die damit verbundene sperrige, starre Struktur herausgestellt. Aufgrund der erhöhten Anforderungen an die thermische Stabilität bei der Schmelzverarbeitung werden, im Gegensatz zu den Verhältnissen bei der

Verarbeitung aus Lösung^[144], bessere Ergebnisse mit höheren Kondensationsgraden erzielt. Damit kann auch die hohe Effizienz des Nigrosins begründet werden.

Basierend auf der Kenntnis der chemischen Mechanismen wurde die Kristallisationskinetik analysiert. Ein Einfluss von OP-1 auf die Keimbildung oder das Keimwachstum konnte nicht differenziert werden. Da die Antinukleierungswirkung zusätzlich unabhängig von der Unterkühlung in isothermen und der Kühlrate in nicht-isothermen Experimenten war, ist anzunehmen, dass OP-1 nur die Fernordnung und nicht die Nahordnung der Polymerketten beeinflusst. Durch die höhere molare Masse und die damit verbundene langsamere Diffusion der Polymerketten wird zwar die Auflösung von Knäuelstrukturen zur Ausrichtung und Anlagerung von Polymerketten behindert und somit die Kristallisation verzögert, aber die Keimbildung und das Keimwachstum werden nicht beeinflusst.

An einem PA 6-Compound mit Lithiumchlorid wurde eine Abnahme des Avrami-Exponenten n und der Keimwachstumsrate G nachgewiesen. Dies bestätigt die Ergebnisse von Bianchi et al.^[119] und Candia et al.^[118] an aus Lösung kristallisierten Compounds. Weiterhin wurde kein signifikanter Einfluss des Metallhalogenids auf die Keimdichte N gefunden. Dies bedeutet, dass Lithiumchlorid zwar die Keimbildungsrate durch die Einschränkung der Kettenbeweglichkeit verringert, aber nicht die Keimbildung beeinflusst.

Auch durch Nigrosin nahm der Avrami-Exponent n ab. Die Keimwachstumsrate G wurde allerdings nicht signifikant beeinflusst. Dafür wurde eine drastische Abnahme der Keimdichte N nachgewiesen. Es ist anzunehmen, dass die starre und sperrige Struktur des Nigrosins entweder durch simple Anlagerung an die Polyamidketten oder sogar durch die Ausbildung einer Netzwerkstruktur durch intermolekulare Kräfte zwischen Nigrosinmolekülen eine Anlagerung von Polyamidketten zur Ausbildung eines wachstumsfähigen Keims behindert.

Wie zuvor beschrieben, unterscheiden sich die Antinukleierungsmechanismen der drei untersuchten Antinukleierungsmittelklassen grundlegend. Es wurde vermutet, dass möglicherweise durch eine Kombination verschiedener Antinukleierungsmechanismen eine gesteigerte Effizienz erreicht werden könnte. Aufgrund der selektiven Wirkung von Nigrosin und Lithiumchlorid auf die Keimbildung und das Keimwachstum wurden daher Experimente mit Mischungen verschiedener Zusammensetzungen aus Nigrosin und Lithiumchlorid durchgeführt. Tatsächlich konnte dadurch eine synergistische Antinukleierungswirkung unter isothermen sowie nicht-isothermen Bedingungen erzielt werden. Die Antinukleierungswirkung war sogar bei Mischungsverhältnissen zwischen 1:2 und 2:1 signifikant besser als die der reinen Substanzen bei gleichem Massenanteil. Es wurde gezeigt, dass der verbesserte Antinukleierungsmechanismus darauf beruht, dass durch die Anwesenheit beider Antinukleierungsmittel die

Keimbildungsrate sowie die Keimwachstumsrate gleichermaßen verringert werden und damit eine geringere Anzahl von Sphärolithen gleichzeitig eine langsamere Keimwachstumsrate aufweist. Durch die Kombination der Antinukleierungsmechanismen wird die Kristallisation bereits bei 1000 ppm signifikant verzögert und erzielt somit eine Antinukleierungseffizienz, welche bisher in dieser Form nicht erreicht wurde.

Auch durch eine geeignete Verfahrenstechnik konnte die Antinukleierungseffizienz gesteigert werden. Oberhalb seiner Löslichkeitsgrenze bildete Nigrosin im Polymer Agglomerate. Dadurch konnte es, besonders bei Einsatzmengen ab 0,5 Gew.-%, seine Wirkung nicht optimal entfalten. Durch eine Erhöhung der Verweilzeit und der Temperatur wurde der mittlere Agglomeratdurchmesser des Nigrosins verringert. Als geeignete Lösung, um eine gute Dispergierung des Nigrosins mit geringer mechanischer und thermischer Belastung des Polymers zu erreichen, hat sich die Verwendung eines Masterbatches bewährt. Die Antinukleierungswirkungen von OP-1 und Lithiumchlorid waren im untersuchten Einsatzmengenbereich und Verarbeitungsfenster robust gegen Anpassungen der Verweilzeit, der Temperatur und des Scherernergieeintrags. Dies kann für die industrielle Verarbeitung von Vorteil sein, weil Prozessschwankungen während der Extrusion damit auch keinen signifikanten Einfluss auf die Antinukleierung haben.

Die Kristallinität des PA 6 nahm in Anwesenheit der Antinukleierungsmittel durch die verlangsamte Kristallisationskinetik in gleichem Maß wie die Kristallisationstemperatur ab. Deutliche Unterschiede zwischen den Antinukleierungsmitteln wurden in Bezug auf den Einfluss auf die Anteile der Kristallmodifikationen und die Schmelztemperatur des PA 6 festgestellt. Die kalorimetrischen Experimente ergaben keine Änderung der Phasenzusammensetzung durch OP-1, aber eine Abnahme der Schmelztemperatur und somit der Lamellendicken. Letzteres wurde durch die Anwesenheit der Biphenyleinheit erklärt. Diese stellt eine nicht-kristallisierbare Struktur dar, welche nicht in den Kristall eingebaut wird und somit die amorphe Phase zwischen den Lamellenkristallen vergrößert. Wie zu erwarten, wurden durch Lithiumchlorid die Ausbildung der γ -Modifikation bevorzugt und die Schmelztemperatur erniedrigt^[116]. Nigrosin hatte dahingegen keinen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung oder auf die Schmelztemperatur. Dies bestätigt die Ergebnisse von Sukata et al.^[140] an PA 66-Compounds mit Nigrosin. Obwohl die Kristallinität des PA 6 durch eine 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid ebenso synergistisch beeinflusst wurde wie die Kristallisationstemperatur, wurde die Abnahme der Schmelztemperatur rein durch das Lithiumchlorid gesteuert. Sie nahm dadurch einen Mittelwert zwischen dem reinen Nigrosin und dem reinen Lithiumchlorid an. Allerdings ergab die Bestimmung der Phasenzusammensetzung, dass Nigrosin wahrscheinlich den Einbau des Lithiumchlorids in die kristalline Phase begünstigt, weil die Ausbildung der γ -Modifikation synergistisch beeinflusst wurde.

Die Wasseraufnahme des PA 6 wurde wie zu erwarten durch Lithiumchlorid gesteigert^[122]. OP-1 und Nigrosin zeigten keinen signifikanten Einfluss auf die Wasseraufnahme. Durch die Kombination von Nigrosin und Lithiumchlorid nahm die Wasseraufnahme einen Wert zwischen Nigrosin und Lithiumchlorid an. Außerdem konnte durch Wasserlagerung das Lithiumchlorid aus dem Compound extrahiert werden. Dadurch wurde die Antinukleierungswirkung reduziert. In Kombination mit Nigrosin wurde die Antinukleierungswirkung durch die Wasserlagerung deutlich geringer beeinflusst. Dies wurde mit dem verstärkten Einbau des Lithiumchlorids in die kristalline Phase begründet, weil eine Extraktion nur aus der amorphen Phase möglich wäre.

Der E-Modul und die Streckspannung von PA 6-Compounds wurden durch die Antinukleierungsmittel herabgesetzt. Dies konnte mit der Abnahme der Kristallinität korreliert werden.

Durch die systematische Untersuchung verschiedener Antinukleierungsmittelklassen konnte ein Zusammenhang zwischen der Struktur und der kristallisationsverzögernden und/oder kristallisationshemmenden Wirkung von Antinukleierungsmitteln in Polyamiden hergestellt werden. Daraus wurden erfolgreich Ansätze zur Steigerung der Antinukleierungseffizienz entwickelt und validiert. Die Ergebnisse haben trotzdem gezeigt, dass das Forschungsfeld der Antinukleierung von Polyamiden ein umfangreiches Potential für weitere Forschungsvorhaben bietet. Ausgehend von dem generierten Wissen können nun anwendungsoptimierte Antinukleierungsmittel entwickelt werden. Ansprüche an zukünftige Antinukleierungsmittel sind dabei eine maßgeschneiderte Kristallinität, eine ökotoxikologische Unbedenklichkeit, eine freie Farbwahl und natürlich eine weitere Steigerung der Antinukleierungseffizienz.

4 Experimenteller Teil

4.1 Material

Die verwendeten Polymere und Additive sind in Tabelle 14 bzw. Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 14: Verwendete Polymere

Polymer	Typ	CAS-Nummer
Polyamid 6	RV: 2,7	25038-54-4
Polyamid 6	RV: 3,2	25038-54-4
Polyamid 66	RV: 2,7	32131-17-2
Polyethylenterephthalat	IV: 0,80 [dl·g ⁻¹]	25038-59-9
Polyethylen hoher Dichte	ρ : 0,96 [g·cm ³]	9002-88-4

RV: relative Lösungsviskosität (1 % in 96 % H₂SO₄), IV: intrinsische Viskosität, ρ : Dichte

Bei den verwendeten Polymeren handelt es sich um Typen ohne Grundstabilisierung, welche von der AKRO-PLASTIC GmbH zur Verfügung gestellt wurden. Zum einen werden die genauen Zusammensetzungen kommerziell verwendeter Stabilisatorpakete in der Regel nicht offengelegt und zum anderen ermöglicht dies die Betrachtung des Einflusses der Antinukleierungsmittel ohne mögliche Wechselwirkungen mit den verwendeten Stabilisatoren.

Aufgrund der Erkenntnisse aus Kapitel 2.3.1 wurde für die Herstellung von PA 6-Compounds mit Nigrosin ein Nigrosin-Masterbatch verwendet. Lediglich für die Versuche in Kapitel 2.3.1, Kapitel 2.1.1.1 und Kapitel 2.1.2.3 wurde das Nigrosin direkt eingesetzt.

Tabelle 15: Verwendete Additive

Additiv	Herstellerbezeichnung (Hersteller / Lieferant)	CAS-Nummer
Lithiumchlorid	Lithiumchlorid (VWR)	7447-41-8
Magnesiumchlorid	Magnesiumchlorid (VWR)	7786-30-3
Calciumchlorid	Calciumchlorid (VWR)	10043-52-4
Yttriumchlorid	Yttriumchlorid (Sigma-Aldrich)	10361-92-9
Lithiumbromid	Lithiumbromid (AlfaAesar)	7550-35-8

Additiv	Herstellerbezeichnung (Hersteller)	CAS-Nummer
Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit (OP-1)	Hostanox P-EPQ [®] (Clariant)	38613-77-3
Bis(2,4-dicumylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit (OP-2)	Doverphos S 9228 [®] (Dover)	154862-43-8
Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)-pentaerythritoldiphosphit (OP-3)	ADK Stab PEP-24G [®] (Adeka Palmarole)	26741-53-7
Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (OP-4)	ADK Stab 2112 [®] (Adeka Palmarole)	31570-04-4
Nigrosin (Solvent Black 7)	Base BA01 [®] (Lanxess)	101357-15-7
Nigrosin-Masterbatch (Solvent Black 7 in PA 6)	Nigrosin-Masterbatch (AKRO-PLASTIC)	-
Indulin 3B	Acetin Blue [®] (Pfaltz & Bauer)	8004-98-6
Safranin T	Basic Red 2 [®] (TCI)	477-73-6
Neutralrot	Basic Red 5 [®] (TCI)	553-24-2
1-Acetylpyren	1-Acetylpyren (VWR)	3264-21-9
2-Acetylfluoren	2-Acetylfluoren (TCI)	781-73-7
1-,4-Diaminoantrachinon	1-,4-Diaminoantrachinon (Sigma-Aldrich)	128-95-0
2-Aminoanthracen	2-Aminoanthracen (Sigma-Aldrich)	613-13-8
N,N'-Di-2-naphthyl-1,4-phenylenediamin	N,N'-Di-2-naphthyl-1,4-phenylenediamin (TCI)	93-46-9
1,3-Benzendicarboxamid,N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)	Nylostab S-EED [®] (Clariant)	42774-15-2
N,N'-Hexan-1,6-diyl-bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid))	Irganox 1098 [®] (BASF)	23128-74-7
Calciumstearat	Ceasit AV/PA [®] (Baerlocher)	1592-23-0

4.2 Probenherstellung

4.2.1 Aufreinigung von PA 6

Zur Aufreinigung von PA6 wurde dieses umgefällt. Es wurden 50 g PA6 in 500 ml 99-prozentiger Ameisensäure gelöst und 16 h bei Raumtemperatur in einem 1 l Becherglas gerührt. Die Lösung wurde anschließend filtriert und das Filtrat in einen Scheidetrichter überführt. Das Filtrat wurde dann langsam während einer Stunde aus dem Scheidetrichter abgelassen und in 3,5 l Ethanol ausgefällt. Die Suspension wurde über einem Büchnertrichter abgesaugt. Der Filterkuchen wurde noch dreimal mit destilliertem Wasser aufgeschlämmt und wieder mittels des Büchnertrichters filtriert. Zuletzt wurde der Filterkuchen für 36 h in einem Vakuumofen bei 80 °C getrocknet. Nach dem Trocknungsvorgang lag das PA 6 nicht als feines Pulver vor. Daher wurde es mit einer Ultra-Zentrifugalmühle vom Typ ZM200 der Firma Retsch mit einem 2 mm Distanzsieb gemahlen. Der Oligomeranteil wurde mittels GPC überprüft (siehe Anhang).

4.2.2 Oxidation von Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit

Zu Vergleichszwecken wurde das Phosphat (OP-5) des Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (OP-4) in Anlehnung an Pauquet et al.^[181] durch Oxidation hergestellt. Dazu wurden 25 g Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit mit 50 ml Isopropanol in einem 250 ml Kolben auf 60 °C erhitzt und gerührt. Dann wurden 3 g Wasserstoffperoxid (50-prozentige Lösung mit H₂O) innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Diese Mischung wurde für eine Stunde bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde sie in Wasser ausgefällt. Die Suspension wurde weiterhin filtriert und bei 80 °C in einem Vakuumofen getrocknet. Die Umsetzung wurde mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) überprüft und die Strukturen sind in Abbildung 68 dargestellt.

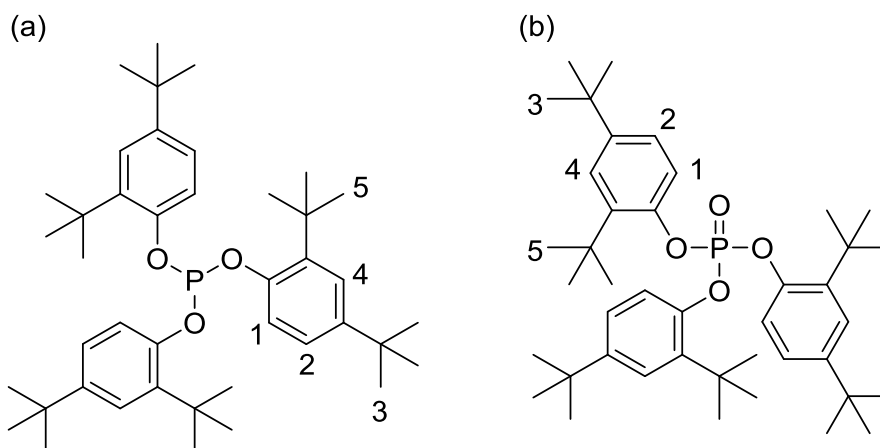


Abbildung 68: Strukturen von (a) OP-4 und (b) OP-5

OP-4

^1H -NMR (300 MHz, Chloroform-d): δ = 7,42 (d, J = 2,5 Hz, 1-1H), 7,34 (dd, J = 8,4; 2,1 Hz, 2-1H), 7,15 (dd, J = 8,5; 2,5 Hz, 3-1H), 1,44 (s, 4-9H), 1,35 (s, 5-9H) ppm.

^{31}P -NMR mit ^1H -Entkopplung (125 MHz, Chloroform-d): δ = 129,96 (s) ppm.

OP-5

^1H -NMR (300 MHz, Chloroform-d): δ = 7,58 (dd, J = 8,6; 0,8 Hz, 1-1H), 7,40 (t, J = 2,3 Hz, 2-1H), 7,17 (dd, J = 8,6; 2,5 Hz, 3-1H), 1,37 (s, 4-9H), 1,32 (s, 5-9H) ppm.

^{31}P -NMR mit ^1H -Entkopplung (125 MHz, Chloroform-d): δ = -19,94 (s) ppm.

4.2.3 Compoundierung

Polykondensate wie Polyamide und Polyester sind hydrolyseempfindlich. Darum wurden alle verwendeten Polymere, außer dem HDPE, und alle hygroskopischen Additive vor der Verarbeitung für 12 h bei 80 °C in einem Vakuumtrockenschrank vorgetrocknet. Als Referenz wurde das getrocknete und nicht additivierte Polymer vor jeder Compoundherstellung unter denselben Bedingungen wie das Compound verarbeitet.

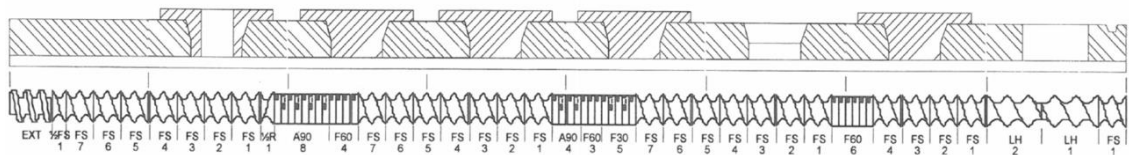


Abbildung 69: Schneckenkonfiguration des Process 11 Doppelschneckenextruders

Für die Aufbereitung der Compounds wurden drei unterschiedliche Extruder eingesetzt. Die meisten Experimente wurden mit einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder Process 11 der Firma Thermo Scientific, mit einem Schneckendurchmesser von 11 mm und einem Länge zu Durchmesser Verhältnis (L/D) von 40, durchgeführt. Dieser Extruder war in der Lage, geringe Produktmengen zu verarbeiten und bot gleichzeitig ein Maschinensetup, welches industriell eingesetzten Doppelschneckenextrudern sehr ähnlich ist. Die verwendete Schneckenkonfiguration ist in Abbildung 69 dargestellt.

Die Polymere und Additive wurden aufgrund der kleinen Abmessungen des Extruders in Pulverform eingesetzt. Die Rezepturbestandteile wurden vor der Compoundierung in einen Kunststoffbeutel eingewogen und darin von Hand durch Taumelbewegungen für 2 min oder bis zur optischen Homogenität gemischt. Die Dosierung der Vormischungen erfolgte volumetrisch.

Die Auswahl der Verfahrensparameter wurde so getroffen, dass alle Additive unter gleichen Bedingungen verarbeitet werden konnten. Auf der einen Seite mussten Einstellungen gewählt werden, welche eine minimale thermische und mechanische Belastung für das Polymer bedeutete, damit dessen Abbau gering gehalten wurde. Auf der anderen Seite war bekannt, dass bestimmte Additive zu einem Drehmomentanstieg im Extruder führen können. Um dem Drehmomentanstieg entgegen zu wirken, mussten erhöhte Zylindertemperaturen und/oder Schneckendrehzahlen gewählt werden. Die Compoundierung erfolgte bei einem Durchsatz von $1000 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ und einer Schneckendrehzahl von 450 min^{-1} . Die Wahl des Temperaturprofils war abhängig vom verwendeten Polymer. Die Temperaturen der ersten drei Heizzonen wurden in Richtung des Produkteinzugs graduell um 10°C abgesenkt. Die restlichen Heizzonen wurden für PA 6 mit 260°C , für PA 66 und PET mit 280°C und für HDPE mit 200°C eingestellt. Für die Experimente zur Bestimmung des Verfahrenseinflusses auf die Antinukleierungswirkung wurden die Schneckendrehzahl im Bereich zwischen 150 min^{-1} und 750 min^{-1} sowie die Zylinder-temperatur im Bereich zwischen 240°C und 280°C variiert. Zur Entgasung der Schmelze wurde ein Vakuum angelegt. Die Schmelze wurde dann durch eine Strangdüse mit einem Durchmesser von $2,5 \text{ mm}$ extrudiert, mit einem Wasserbad gekühlt und anschließend stranggranuliert.

Da nur kleine Mengen des PA 6 aufgereinigt wurden (vgl. Kapitel 4.2.1), musste für vergleichende Versuche zum unaufgereinigten PA 6 ein Extruder verwendet werden, der in der Lage, war sehr kleine Ansatzmengen zu verarbeiten. Die Compoundierung erfolgte also mit einem Micro 5 Extruder der Firma DSM. Es wurden 5 g der Komponenten vorgemischt. Die PA 6-Compounds wurden bei 260°C mit einer Schneckendrehzahl von 200 min^{-1} für 3 min gemischt und dann durch eine Strangdüse extrudiert.

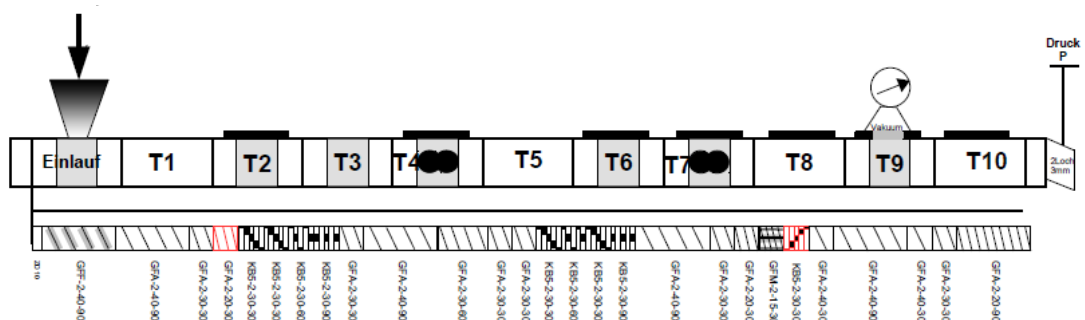


Abbildung 70: Aufbau der Verfahrenseinheit und der Schneckenkonfiguration des Leistritz MIC 27 GL/44D Doppelschneckenextruders

Für die DMTA-Messungen mussten größere Mengen ausgewählter PA 6-Compounds hergestellt werden. Dazu wurde ein gleichläufiger Doppelschneckenextruder MIC 27 GL/44D der Firma Leistritz, mit einem Schneckendurchmesser von 27 mm und einem L/D-Verhältnis von 44, eingesetzt. Die verwendete Schneckenkonfiguration ist in Abbildung 70 dargestellt.

Das PA 6-Granulat und ausgewählte Antinukleierungsmittel wurden in einem Kunststoffbeutel gemischt. Zusätzlich wurden alle Compounds mit 0,15 Gew.-% Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, 0,15 Gew.-% N,N'-Hexan-1,6-diyl-bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid)) und 0,2 Gew.-% Calciumstearat additiviert. Die Dosierung aller Komponenten erfolgte gravimetrisch mit einem Durchsatz von $5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ durch den Haupteinzug des Extruders. Die Compounds wurden mit einer Schneckendrehzahl von 300 min^{-1} und einem linearen Temperaturprofil mit 260°C verarbeitet. Zur Entgasung der Schmelze wurde ein Vakuum angelegt.

4.2.4 Spritzguss

Die Herstellung von Probekörpern erfolgte in Anlehnung an die DIN EN ISO 294-1. Alle Compounds wurden vor dem Spritzgießen für 12 h bei 80°C in einem Vakuumofen getrocknet und die Probekörper wurden danach spritztrocken in Vakuumbbeutel eingeschweißt.

Zum Spritzguss der Compounds wurden zwei verschiedene Spritzgussmaschinen verwendet. Zugprobekörper vom Typ 1BA nach DIN EN ISO 527-2 und Charpy-Schlagzähigkeits-Probekörper nach DIN EN ISO 179-1 wurden mit einer Babyplast Kolben-Spritzgussmaschine vom Typ 6/10P mit einer Schließkraft von 62,5 kN und einem Zylinderdurchmesser von 14 mm hergestellt. Dabei betrug die Temperatur in der Plastifiziereinheit 260°C , im Schmelzeumlenkkopf 250°C und in der Düse 240°C . Für die Herstellung der Charpy-Schlagzähigkeits-Probekörper wurden ein Einspritzdruck von 40 bar sowie ein Nachdruck von 20 bar und eine Nachdruckzeit von 17,4 s gewählt. Die Werkzeugtemperatur betrug 70°C . Für die Zugprobekörper verringerte sich die Nachdruckzeit auf 3,9 s. Aufgrund der Schmelzpunktniedrigung des PA 6 durch Lithiumchlorid und mangels einer Nadelverschlussdüse mussten diese Compounds bei einer um 25°C geringeren Temperatur verarbeitet werden. Die Compounds mit einer 1:1 Mischung aus Nigrosin und Lithiumchlorid wurden dementsprechend auch bei einer 15°C niedrigeren Temperatur verarbeitet. Der Einspritzdruck und der Nachdruck stiegen jeweils auf 80 und 100 bar bzw. 40 und 60 bar für diese Compounds.

Für die DMTA-Messungen wurden Zugprobekörper vom Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2 benötigt. Wegen des höheren Schließkraftbedarfs wurde eine Klöckner Ferromatik Desma Spritzgussmaschine vom Typ FX 75-2F mit einer Schließkraft von 750 kN und einem

Zylinderdurchmesser von 30 mm verwendet. Die Zylindertemperaturen betrugen 245, 250, 255, 260 °C sowie 265 °C an der Düse. Es wurden eine Einspritzgeschwindigkeit von $16 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ sowie ein Nachdruck von 400 bar und eine Nachdruckzeit von 20 s gewählt. Die Werkzeugtemperatur betrug 80 °C. Alle Compounds wurden mit den gleichen Einstellungen verarbeitet.

4.2.5 Mikrotomie

Die Anfertigung von Dünnschnitten erfolgte immer mit einem Rotationsmikrotom des Typs RM2245 der Firma Leica Microsystems. Dazu wurde ein Hartmetallmesser mit C-Schliff verwendet.

4.3 Analytische Methoden

4.3.1 Thermogravimetrische Analyse

Das Schmelz- und Zersetzungsverhalten von Additiven wurde durch simultane thermogravimetrische Analyse und dynamische Differenzkalorimetrie mit einer TGA/DSC 1 der Mettler-Toledo AG ermittelt. Die Kalibrierung der Temperatur und des Wärmestroms erfolgte mit hochreinem Indium und Zink. Für die Messungen wurden immer $10 (\pm 0,1) \text{ mg}$ in einen Keramiktiegel eingewogen. Die Proben wurden unter konstantem Sauerstoffdurchfluss von $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ für 1 min bei 35 °C gehalten und dann mit $10 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 850 °C erhitzt. Die Auswertung wurde mit der STARe Auswerte-Software (Version 14.0) der Mettler-Toledo AG vorgenommen. Die Schmelztemperaturen wurden als Maximum des Schmelzpeaks und die Zersetzungstemperaturen als Onset der Zersetzung bestimmt.

4.3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Untersuchung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens sowie zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurde eine DSC 822e der Mettler-Toledo AG mit einem konstanten Stickstoffdurchfluss von $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer Stickstoffkühlung verwendet. Die Kalibrierung der Temperatur und des Wärmestroms erfolgte mit hochreinem Indium und Zink. Die Messungen wurden in Anlehnung an die DIN EN ISO 11357 durchgeführt. Für die Auswertung der Thermogramme wurde die STARe Auswerte-Software (Version 14.0) der Mettler-Toledo AG und für die kinetische Analyse OriginPro 2015 genutzt.

4.3.2.1 Nicht-Isotherme Kristallisation

Für alle nicht-isothermen DSC-Messungen wurde eine Probemenge von $5(\pm 0,1)$ mg in Aluminiumtiegel mit einem Volumen von 40 μ l eingewogen. Als Probe wurde Granulat verwendet. Dieses wurde mit einer Rasiermesser Klinge zerteilt. Das Granulat wurde zuvor für 12 Stunden bei 80 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Vor jeder Messung wurde die Messzelle 3 min mit Stickstoff gespült. Die Proben wurden dann zunächst mit $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ von 0 °C auf eine Temperatur ca. 30 °C oberhalb der extrapolierten Endschmelztemperatur T_{efm} (PA6: 270 °C, PA66: 300 °C, PET: 300 °C, HDPE: 180 °C) erhitzt. Diese Temperatur wurde für 3 min gehalten, um alle Kristallite aufzuschmelzen. Für die Durchführung vergleichender Versuche wurde die Messzeit optimiert. Dazu wurde die Messzelle mit maximaler Heizrate auf 270 °C aufgeheizt, die Probe eingesetzt und die Temperatur für 15 min gehalten. Mehrfachmessungen zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit haben nachgewiesen, dass mit dieser Prozedur die gleichen Ergebnisse wie mit der zuvor beschriebenen Prozedur erzielt werden. Danach wurde die Probe mit definierter Kühlrate bis 50 °C unterhalb der extrapolierten Endkristallisationstemperatur T_{efc} abgekühlt. Für vergleichende Versuche wurde eine Kühlrate von $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ verwendet. Die Bestimmung der nicht-isothermen Kinetik wurde durch Messungen bei Kühlraten von 2, 5, 10, 20 und 40 °C vorgenommen. Zur Validierung der Messergebnisse wurde mindestens eine Messwiederholung durchgeführt. Aus den Thermogrammen wurden die extrapolierte Anfangskristallisationstemperatur T_{eic} und die Peakkristallisationstemperatur T_{pc} sowie die Kristallisationsenthalpie ΔH_c ermittelt. Eine Messreihe aus 14 Einzelmessungen an reinem PA 6 hat einen Mittelwert für die Peakkristallisationstemperatur T_{pc} von 186,8 °C mit einer Standardabweichung von 0,6 °C ergeben. Die Standardabweichung der Compounds wurde aus den mindestens zwei Messwiederholungen bestimmt. In den in Kapitel 2 dargestellten Ergebnissen wurde die Standardabweichung immer mit dem höheren der zuvor genannten Werte angegeben.

4.3.2.2 Isotherme Kristallisation

Für alle isothermen DSC-Messungen wurde eine Probemenge von $2(\pm 0,1)$ mg in Aluminiumtiegel mit einem Volumen von 20 μ l eingewogen. Als Probe wurde Granulat verwendet. Dieses wurde mit einer Rasiermesser Klinge zerteilt. Das Granulat wurde zuvor für 12 Stunden bei 80 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Vor jeder Messung wurde die Messzelle 3 min mit Stickstoff gespült. Die Proben wurden dann zunächst mit $60\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ von 30 °C auf 260 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde für 10 min gehalten, um alle Kristallite aufzuschmelzen. Danach wurde die Probe mit $100\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf eine definierte isotherme Kristallisationstemperatur abgekühlt und dort bis zum vollständigen Auskristallisieren der Proben gehalten. Es wurden isotherme Kristallisationstemperaturen zwischen 192 °C und 206 °C, mit einer Schrittweite von

2 °C, verwendet. Die Auswahl der isothermen Kristallisationstemperaturen war durch ein zu frühes Einsetzen der Kristallisation für die niedrigen Temperaturen begrenzt und für hohe Temperaturen durch einen unzureichenden Wärmestrom zur Bestimmung der relativen Kristallinität. Danach wurde die Probe wieder mit 10 °C·min⁻¹ aufgeheizt, um die Schmelztemperatur T_m in Folge der isothermen Kristallisation zu bestimmen. Diese wurde zur Berechnung der Gleichgewichtsschmelztemperatur T_m^0 verwendet.

4.3.2.3 Bestimmung der Glasübergangstemperatur

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurden die Proben wie in Kapitel 4.3.2.1 beschrieben vorbereitet. Um eine definierte thermische Vorgeschichte zu generieren, wurden die Proben mit 20 °C·min⁻¹ von 0 °C auf 270 °C erhitzt, dort für 3 min gehalten und danach mit 20 °C·min⁻¹ wieder auf 0 °C abgekühlt. Nach einer Equilibrierungsphase von 3 min wurde die Glasübergangstemperatur am zweiten Heizzyklus mit einer Heizrate von 20 °C·min⁻¹ ermittelt.

4.3.2.4 Bestimmung des Schmelzverhaltens

Zum Vergleich des Schmelzverhaltens antinukleierter Compounds wurden die Proben wie in Kapitel 4.3.2.1 beschrieben vorbereitet. Die Durchführung des ersten Heiz- und Kühlzyklus wurde analog zu Kapitel 4.3.2.1 mit einer Kühlrate von 10 °C·min⁻¹ durchgeführt. Um eine vergleichbare thermische Vorgeschichte zu gewährleisten, wurden die Schmelztemperatur T_m und die Schmelzenthalpie ΔH_m an einem zweiten Heizzyklus mit einer Heizrate von 10 °C·min⁻¹ bestimmt.

Die Kristallinität der Probekörper für die Bestimmung der Zugeigenschaften wurde dahingegen aus dem ersten Heizzyklus ermittelt, um die thermische Vorgeschichte des Spritzguss zu berücksichtigen. Die Proben wurden dazu mit einer Rasiermesser Klinge aus dem Querschnitt, orthogonal zur Spritzrichtung, des breiten Teils der Zugprobekörper des Typs 1BA nach DIN EN ISO 527-2 (vgl. Kapitel 4.2.4) entnommen.

4.3.3 Lichtmikroskopie

4.3.3.1 Polarisationsmikroskopie während der isothermen Kristallisation

Zur Darstellung des Keimwachstums und der Keimdichte antinukleierter PA 6-Compounds wurden polarisationsmikroskopische Aufnahmen während der isothermen Kristallisation angefertigt. Dazu wurden 10 µm dicke Dünnschnitte untersucht. Diese wurden dem Querschnitt, orthogonal zur Spritzrichtung, spritzgegossener Charpy-Schlagzähigkeits-Probekörper nach DIN EN ISO 179-1 (vgl. Kapitel 4.2.4) entnommen und für 12 Stunden bei 80 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Dünnschnitte wurden zwischen

Objektträger und Deckglas platziert. Durch das Aufschmelzen bei der Messung änderte sich die Dicke und Form des Dünnschnittes durch die Auflösung herstellungsbedingter Eigenspannungen. Um dies zu unterdrücken, wurden die Deckgläser mit einem temperaturresistenten Klebstoff fixiert.

Die optische Erfassung der Sphärolithgrößen erfolgte mit einem Digitalmikroskop vom Typ VHX-2000 mit einem VH-Z100R Weitbereichs-Zoomobjektiv (100-1000x) der KEYENCE Deutschland GmbH unter Einsatz von Polarisator und Analysator. Es wurde eine 700fache Vergrößerung, bezogen auf einen 15-Zoll-Monitor, und eine Auflösung von 4800x3600 verwendet.

Die Temperierung der Proben wurde mit einem Heiztischsystem, bestehend aus einem Steuergerät (FP80, Mettler Toledo GmbH) und einem Ofen mit Heizelementen unter und über der Probe (FP84, Mettler-Toledo GmbH), realisiert. Zur Fokussierung auf die Probe war eine einheitliche Probenoberfläche notwendig. Dazu wurden die Proben bei 250 °C geschmolzen und dann mit 30 °C·min⁻¹ abgekühlt. Anschließend wurde auf den Messpunkt fokussiert. Zum Aufschmelzen aller Kristallite wurde die Probe bei 270 °C für 10 min getempert und dann mit voller Kühlleistung (30 °C·min⁻¹) auf eine isotherme Kristallisationstemperatur von 196 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde eine Aufnahmen pro 10 s in einem Zeitraum von 3 bis 47 min, je nach Kristallisationskinetik der Probe, generiert. Um einen Abbau der Probe durch Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde der Ofen durchgehend mit Stickstoff geflutet.

Zur Bildverarbeitung wurde die Bildverarbeitungssoftware analySIS auto (Version 5.1) von Olympus und zur Auswertung des Keimwachstums OriginPro 2015 verwendet. Die Bestimmung der Sphärolithradien erfolgte durch manuelles Ausmessen des mittleren Durchmessers von Sphärolithen mit repräsentativem Sphärolithwachstum.

4.3.3.2 Agglomeratgrößenbestimmung im Durchlicht

Die Agglomeratgrößenbestimmung an PA 6-Compounds mit Nigrosin wurde mit einem Lichtmikroskop der Firma Olympus (Hamburg, Deutschland) vom Typ BX50 ausgestattet mit U Plan-Objektiven und einer digitalen Farbkamera vom Typ XC50 durchgeführt. Es wurden 10 µm dicke Dünnschnitte aus dem Querschnitt der Compound-Granulate untersucht. Diese wurden mit einem transparenten Harz (Histokitt) zwischen Objektträger und Deckglas eingebettet. Es wurden mindestens drei Aufnahmen je Dünnschnitt von drei Dünnschnitten je Compound mit einem 20x-Objektiv angefertigt. Zur Bildverarbeitung wurde die Bildverarbeitungssoftware analySIS auto (Version 5.1) von Olympus verwendet.

4.3.4 Bestimmung der Schmelze-Volumenfließrate

Die Schmelze-Volumenfließrate (MVR) wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 1133-2:2011 mit einem Extrusionsplastometer vom Typ MI-20 der Firma Göttfert bestimmt. Granulatförmige Proben der PA 6-Compounds wurden mindestens 12 h bei 80 °C in einem Vakuumtrockenschrank auf eine Restfeuchte unter 0,02 % getrocknet. Diese Proben wurden dann unter Vakuum auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach der Entnahme aus dem Vakuumtrockenschrank wurden die MVR-Messungen mit einer Probenmenge von 6 g, einem Prüfgewicht von 2,16 kg und einer Prüftemperatur von 235 °C innerhalb von 5 min gestartet. Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt, wobei pro Messung mindestens 10 Messpunkte aufgenommen wurden.

4.3.5 Dynamisch-mechanische Thermo-Analyse

Um die Scherviskosität η von PA 6-Compounds zu bestimmen, wurde die dynamisch-mechanische Thermo-Analyse (DMTA) angewandt. Die Versuche wurden mit einem ARES-Rheometer der Firma TA Instruments, ausgestattet mit einem Platte / Platte-Messsystem, durchgeführt. Dazu wurden aus dem breiten Bereich der Zugprobekörper vom Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2 (vgl. Kapitel 4.2.4) Scheibchen mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von 1,6 mm ausgefräst. Die Scheibchen wurden bis zur Massekonstanz bei 80 °C getrocknet, um einen Abbau des Polymers durch Hydrolyse während der DMTA-Messung zu vermeiden. Die scheibchenförmigen Probekörper wurden bei Erreichen der Messtemperatur durch das Zusammenfahren des Messspaltes auf eine Dicke von 1,0 mm gepresst und der Schmelzeüberschuss entfernt. Zur Vermeidung eines oxidativen Abbaus des Polymers wurde die Messung in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Der Frequenzsweep wurde im Frequenzbereich zwischen 10^{-1} und 10^3 s^{-1} bei einer Temperatur von 260 °C durchgeführt. Um zu prüfen, ob bei den beschriebenen Messbedingungen ein möglicher Polymerabbau oder Polymeraufbau stattfindet, wurde der Frequenzsweep zweimal durchgeführt. Wie in Abbildung 71 zu sehen ist, ändert sich die Viskosität nicht mit der Belastungszeit.

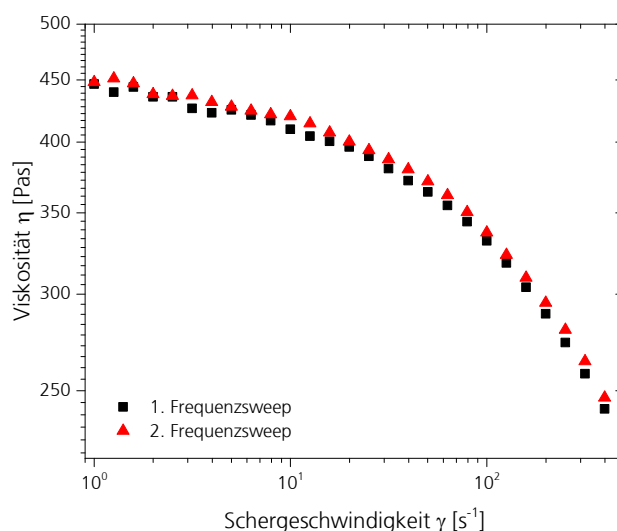


Abbildung 71: Viskosität η in Abhängigkeit der Schergeschwindigkeit γ von unstabilisiertem PA 6 nach Trocknung bei 80 °C im Vakuumofen bis zur Massenkonstanz und gemessen in Stickstoffatmosphäre

4.3.6 Bestimmung der Lösungsviskosität

Die Viskositätszahl wurde in Anlehnung an die DIN EN ISO 307 bestimmt. Die Durchlaufzeiten des Lösemittels (H_2SO_4) und der Polyamidlösung mit einer Konzentration von $0,005\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ im Lösemittel wurden bei 25 °C gemessen.

4.3.7 Größenausschlusschromatographie

Die Bestimmung der Molmassenverteilung von PA 6-Compounds erfolgte mittels Größenausschlusschromatographie (GPC / SEC). Die Messungen wurden mit einer modular aufgebauten SEC 1100 Anlage der Firma Agilent Technologies durchgeführt. Diese setzte sich zusammen aus einer isokratischen Pumpe (G1310A), einem automatischen Probengeber (G1313A), einem Säulenthermostaat (G1316A), einem UV-Detektor (G1314A) bei 253 nm und einem RI-Detektor (G1362A). Weiterhin wurde ein Entgaser PL-DG-2 der Firma Polymer Laboratories verwendet. Der Säulensatz bestand aus drei PSS-PFG-Säulen (Porositäten 1000 Å, 300 Å und 100 Å), (0,78 x 30cm) und einer PFG-Vorsäule. Das Gerät wurde mit Polymethylmethacrylat-Standards im Molekulargewichtsbereich zwischen 410 und 820 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ kalibriert. Als Eluent wurde Hexafluorisopropanol mit Zusatz von 50 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ Trifluoracetat bei 30 °C benutzt. Die Durchflussrate lag bei $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Probenkonzentration und das injizierte Probenvolumen betrugen $2\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ und 100 μL . Die Ergebnisse wurden mit der Software PSS WinGPC Unity erfasst und ausgewertet.

4.3.8 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Zur Bestimmung von Wechselwirkungen zwischen Antinukleierungsmitteln und den Amidgruppen des PA6 wurde die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) verwendet. Die Messungen erfolgten an Dünnschnitten, welche dem Querschnitt, orthogonal zur Spritzrichtung, spritzgegossener Charpy-Schlagzähigkeits-Probekörper nach DIN EN ISO 179-1 (vgl. Kapitel 4.2.4) entnommen und vor der Messung für 12 Stunden bei 80 °C in einem Vakuumtrockenschrank getrocknet wurden.

Es wurden Messungen in Transmission und in abgeschwächter Totalreflexion (engl. attenuated total reflection, ATR) durchgeführt. Die Messungen in Transmission erzeugten sowohl für die Amid-I-Bande als auch für die Amid-II-Bande Intensitäten bei 100 %, so dass eine Auswertung nicht möglich war. Durch die Reduktion der Probendicke konnte keine Verbesserung erreicht werden, weil die Anfertigung von Dünnschnitten unter 7 µm nicht für alle Proben möglich war. Zur Auswertung der Amid I-Bande und der Amid II-Bande wurden daher ATR-Messungen durchgeführt, weil hier die Intensitäten deutlich geringer waren. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit der Software OMNIC (Version 7.3) der Firma Thermo Scientific.

4.3.8.1 Transmission

Es wurden Messungen in Transmission an 7 µm dicken Dünnschnitten mit einem Nicolet Continuum Infrarot-Mikroskop von Thermo Scientific, ausgestattet mit einem 20fach Objektiv und einem MCT-A-Detektor, durchgeführt. Die Strahlungsquelle war ein Nicolet-Nexus 670 FTIR Spektrometer. Die Apertur betrug 100x100 µm² und die spektrale Auflösung lag bei 4 cm⁻¹. Zur Befestigung der Dünnschnitte wurde ein Mikroprobenhalter verwendet. Es wurden Linescans im Wellenzahlenbereich zwischen 650 cm⁻¹ und 4000 cm⁻¹ über die schmale Seite des Dünnschnittes angefertigt. Dazu wurden je 100 Spektren an 7 Stellen aufgenommen. Die Randschichten wurden vernachlässigt, daher wurden die Spektren der inneren 5 Messstellen gemittelt. Ein Hintergrundspektrum mit 100 Scans wurde vor jedem Spektrum aufgenommen.

4.3.8.2 Abgeschwächte Totalreflexion

Die Messungen in abgeschwächter Totalreflexion erfolgten an 50 µm dicken Dünnschnitten mit einem Nicolet 8700 Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer der Firma Thermo Scientific und einem MCT-A Detektor. Die spektrale Auflösung lag bei 4 cm⁻¹. Es wurden 32 Spektren im Wellenzahlenbereich zwischen 400 cm⁻¹ und 4000 cm⁻¹ in zwei Richtungen orthogonal zueinander gemessen. Die Spektren wurden dann gemittelt, um einen möglichen Orientierungseinfluss zu minimieren.

4.3.9 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Elementzusammensetzung von Nigrosin wurde mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt. Dazu wurde ein wellenlängendispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer (WDRFA) vom Typ S8 TIGER der Firma Bruker mit einer Soller-Blende vom Typ 34 verwendet. Da es sich bei den Proben um Pulver handelte, konnte nicht unter Vakuum gemessen werden. Alternativ wurde Helium verwendet. Dies hatte zur Folge, dass die Signale der leichten Elemente abgeschwächt sind. Eine sinnvolle Messung war daher nicht ab Bor, sondern erst ab Natrium möglich. Die Alternative der Erstellung eines Presslings wurde nicht gewählt, weil das Bindemittel wiederum leichte Elemente enthalten hätte. Die Ergebnisse sind als semiquantitativ zu betrachten.

4.3.10 Matrixunterstützte Laser-Desorption/Ionisation mit Flugzeitmassenspektrometer-Detektion

Als Analyseverfahren zur Strukturaufklärung von Nigrosin wurde die matrixunterstützte Laser-Desorption/Ionisation mit Flugzeitmassenspektrometer-Detektion (MALDI-TOF-MS) angewandt. Dazu wurde ein Axima-TOF²-Massenspektrometer der Firma Shimadzu Biotech (Manchester, UK) verwendet. Die Kalibrierung erfolgte mit einem Polyethylenglycol-Standard bekannter Massenverteilung und einer mittleren molaren Masse von 4000 g·mol⁻¹. Die Proben wurden in Dioxan mit einer Endkonzentration von 4 mg·ml⁻¹ gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf den Probenträger aufgetragen und getrocknet. Die Messung wurde ohne Matrix im Linearmodus mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV durchgeführt. Die Steuerung der Messung erfolgte mit der Software MALDI-MS Application incl. Launchpad (Version 2.7.2 20070105) von Shimadzu Biotech und die Auswertung mit OriginPro 2015.

4.3.11 Kernspinresonanzspektroskopie

Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren des OP-4 und OP-5 wurden mit einem Bruker Ultrashield 300 aufgenommen. Hierzu wurden 20 mg Substanz in 0,7 ml deuteriertem Chloroform gelöst. Die ¹H-Spektren wurden mit einer Aufnahmezeit von 2,7 s über eine Spektralweite von 6k Hz, einem Relaxationsintervall von 5 s und 16 Scans erzeugt. Die ³¹P-Spektren wurden mit Protonen-Entkopplung aufgenommen. Es wurde mit einer Aufnahmezeit von 0,7 s über eine Spektralweite von 24k Hz, einem Relaxationsintervall von 2 s und 16 Scans gemessen. Zur Datenaufnahme wurde die Steuerungssoftware von Bruker (TopSpin 3.2) und zum Prozessieren und Auswerten der Daten die Software MestReNova 10.0.0 verwendet. Die Phasen- und Grundlinienkorrekturen wurden manuell durchgeführt. Die Kalibrierung der chemischen Verschiebung erfolgte auf das Lösungsmittelsignal des Chloroform ($\delta = 7,26$ ppm).

4.4 Charakterisierung

4.4.1 Bestimmung der Zugeigenschaften

Die Zugeigenschaften wurden in Anlehnung an die DIN EN ISO 527-1/2 an spritzgegossenen Zugprobekörpern des Typs 1BA (vgl. Kapitel 4.2.4) bestimmt. Die Messungen wurden mit einer zwickiLine Z2.5 Materialprüfmaschine der Firma Zwick Roell bei einer Temperatur von $23 (\pm 2) ^\circ\text{C}$ und einer relativen Luftfeuchte von $50 (\pm 10) \%$ durchgeführt. Es wurde eine Messlänge von $25,0 (\pm 0,5) \text{ mm}$ verwendet. Die Einspannung der Probekörper erfolgte mit pneumatischen Spannbacken und es wurde eine Vorkraft von 5 N aufgebracht. Der E-Modul wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ im Bereich von 0,05 bis 0,25 % Dehnung und die Kennwerte Streckspannung und –dehnung mit einer Prüfgeschwindigkeit von $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ bestimmt. Die Probekörper wurden nach dem Spritzgießen spritztrocken in Vakuumbbeutel eingeschweißt. Es wurden mindestens 5 Probekörper gemessen. Die Messung und Auswertung der Kennwerte E-Modul E , Streckspannung σ_y und Streckdehnung ε_y erfolgte mit der testXpert II-Software der Firma Zwick Roell.

4.4.2 Bestimmung der Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme wurde nach Lagerung in 80 ml destilliertem Wasser bestimmt. Als Probekörper wurde der angußferne, breite Teil der Zugprobekörper vom Typ 1A nach DIN EN ISO 527-2 (vgl. Kapitel 4.2.4) verwendet. Die Auswaage der Probekörper wurde über einen Zeitraum von 96 Tagen durchgeführt. Bei jeder Auswaage wurde das destillierte Wasser ausgetauscht.

Anhang

Ergebnisse der RFA-Analyse an der verwendeten freien Base des Nigrosins

Tabelle 16: Elementare Zusammensetzung des verwendeten Nigrosins nach RFA

Fe	Cl	Na	P	Ca	Si	Mn	Cu	Zn
[%]	[%]	[%]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
0,58	0,22	0,04	0,02	79	30	14	8	7

Überprüfung des Oligomeranteils von PA 6 vor und nach dem Umfällen (GPC)

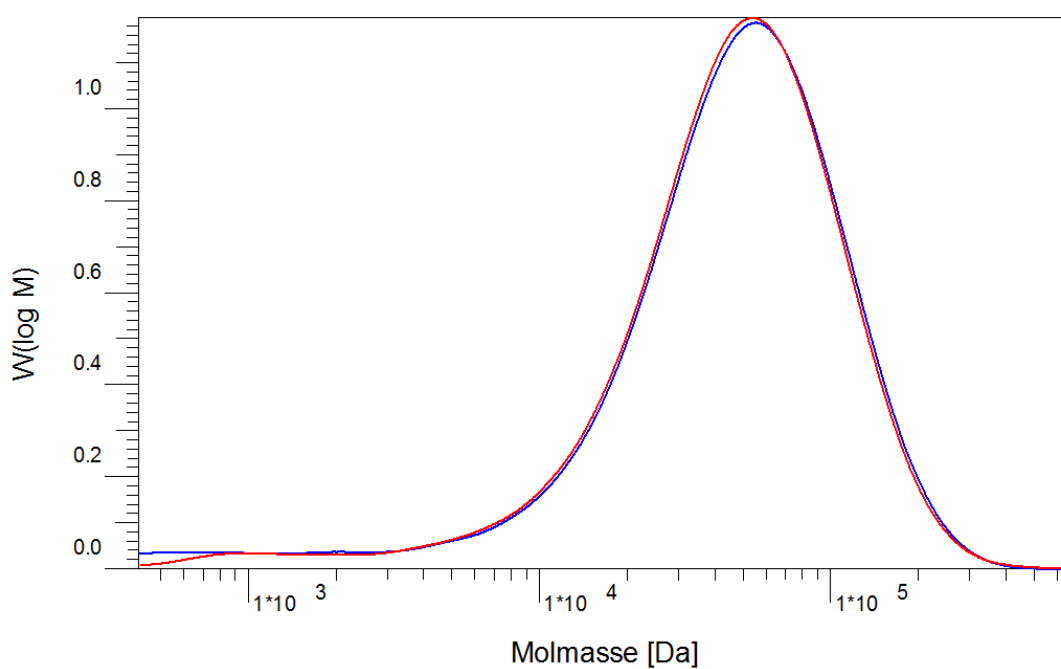


Abbildung 72: Molmassenverteilung von PA 6 vor (blau) und nach (rot) dem Umfällen. Die molaren Massen der cyclischen Oligomere des PA 6 liegen typischerweise zwischen $113 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $566 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [4]. Die Molmassenverteilung des PA 6 sinkt nach dem Umfällen unterhalb von $700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und bestätigt somit den Erfolg der Aufreinigung des PA 6.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Mark, G. S. Whitby (Eds.), *Collected papers of Wallace Hume Carothers on high polymeric substances*, Interscience Publishers Inc., New York **1940**.
- [2] PCI Nylon, *Yellow Book: World PA 6 & PA 66 supply / demand report* **2015**.
- [3] Ceresana, *Marktstudie: Polyamide - PA6 & PA66* **2015**.
- [4] G. Becker, D. Braun, L. Bottenbruch, R. Binsack, *Kunststoff Handbuch: 3: Technische Thermoplaste. 4: Polyamide*, Carl Hanser Verlag, München **1998**.
- [5] G. Abts, *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*, Carl Hanser Verlag, München **2014**.
- [6] M. Schmid, *Additive Fertigung mit Selektivem Lasersintern: Prozess- und Werkstoffüberblick*, Springer Vieweg Verlag, Wiesbaden **2016**.
- [7] AF-COLOR, *Schwarzeinfärbung auf Nigrosin-Basis, „Made in Germany“* **2014**.
- [8] D. R. Holmes, C. W. Bunn, D. J. Smith, *Journal of Polymer Science* **1955**, 17, 159.
- [9] H. Arimoto, M. Ishibashi, M. Hirai, Y. Chatani, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1965**, 3, 317.
- [10] R. Brill, *Zeitschrift für physikalische Chemie B* **1943**, 53, 61.
- [11] D. C. Vogelsong, *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1963**, 1, 1055.
- [12] E. M. Bradbury, L. Brown, A. Elliott, D. A. Parry, *Polymer* **1965**, 6, 465.
- [13] T. Ota, O. Yoshizaki, E. Nagai, *Kobunshi Kagaku* **1963**, 20, 225.
- [14] A. Ziabicki, *Kolloid-Zeitschrift* **1959**, 167, 132.
- [15] K. M. Bernland, *Dissertation: Nucleating and Clarifying Polymers*, Zürich **2010**.
- [16] H.-J. Eichler, *Optik: Wellen- und Teilchenoptik*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin **2004**.
- [17] M. I. Kohan, *Nylon Plastics*, Wiley, New York **1973**.
- [18] J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman, *Journal of Applied Physics* **1973**, 44, 4340.
- [19] J. I. Lauritzen, J. D. Hoffman, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **1960**, 64, 73.
- [20] N. B. Hannay (Ed.), *Treatise on Solid State Chemistry: Volume 3 Crystalline and Noncrystalline Solids*, Springer-Verlag, New York **1976**.
- [21] J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **1961**, 65A, 297.
- [22] J. D. Hoffman, L. J. Frolen, G. S. Ross, J. I. Lauritzen, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **1975**, 79A, 671.
- [23] J. D. Hoffman, *Polymer* **1982**, 23, 656.
- [24] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**.

-
- [25] L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers: Volume 1: Equilibrium Concepts*, Cambridge University Press, Cambridge **2002**.
- [26] D. Turnbull, J. C. Fisher, *The Journal of Chemical Physics* **1949**, 17, 71.
- [27] H. Janeschitz-Kriegl, *Crystallization Modalities in Polymer Melt Processing: Fundamental Aspects of Structure Formation*, Springer-Verlag, Wien **2014**.
- [28] J. L. White, J. E. Spruiell, *Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium* **1978**, 33, 91.
- [29] L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers: Volume 2: Kinetics and Mechanisms*, Cambridge University Press, Cambridge **2004**.
- [30] A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. Albuern, A. J. Mueller, *Polymer Testing* **2007**, 26, 222.
- [31] DIN EN ISO 11357-7:2013, *Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 7: Bestimmung der Kristallisationskinetik*, Beuth Verlag GmbH, Berlin **2013**.
- [32] J. Šesták, G. Berggren, *Thermochimica Acta* **1971**, 3, 1.
- [33] V. M. Gorbachev, *Journal of Thermal Analysis*. **1980**, 18, 193.
- [34] A. N. Kolmogorov, *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Matematicheskaya* **1937**, 1, 335.
- [35] M. Avrami, *Journal of Chemical Physics* **1939**, 7, 1103.
- [36] W. A. Johnson, R. F. Mehl, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **1939**, 135, 416.
- [37] M.L. Di Lorenzo, C. Silvestre, *Progress in Polymer Science* **1999**, 24, 917.
- [38] T. Ozawa, *Polymer* **1971**, 12, 150.
- [39] X. Liu, Q. Wu, *European Polymer Journal* **2002**, 38, 1383.
- [40] J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu, F. Liu, *European Polymer Journal* **2006**, 42, 3230.
- [41] B. Wu, Y. Gong, G. Yang, *Journal of Materials Science* **2011**, 46, 5184.
- [42] G. Baochun, Z. Quanliang, L. Yanda, D. Mingliang, L. Mingxian, J. Demin, *Thermochimica Acta* **2009**, 484, 48.
- [43] H. Meng, G. Sui, G. Xie, R. Yang, *Journal of Materials Science and Technology* **2009**, 25, 145.
- [44] S. Qiu, Y. Zheng, A. Zeng, Y. Guo, B. Li, *Polymer Bulletin* **2011**, 67, 1945.
- [45] A. Ziabicki, P. Sajkiewicz, *Colloid and Polymer Science* **1998**, 276, 680.
- [46] K. Nakamura, K. Katayama, T. Amano, *Journal of Applied Polymer Science* **1973**, 17, 1031.
- [47] T. Liu, Z. Mo, S. Wang, H. Zhang, *Polymer Engineering and Science*. **1997**, 37, 568.
- [48] A Dobrev, I Gutzow, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, 162, 1.
- [49] A Dobrev, I Gutzow, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1993**, 162, 13.

-
- [50] R. Gächter, H. Andreas (Eds.), *Taschenbuch der Kunststoff-Additive: Stabilisatoren, Hilfsstoffe, Weichmacher, Füllstoffe, Verstärkungsmittel, Farbmittel für thermoplastische Kunststoffe*, Hanser Verlag, München **1989**.
- [51] H. Zweifel, R. D. Maier, M. Schiller (Eds.), *Plastics Additives Handbook*, Hanser Verlag, München **2009**.
- [52] F.L. Binsbergen, *Polymer* **1970**, 11, 253.
- [53] Y. Khanna, *Polymer Engineering and Science*. **1990**, 30, 1615.
- [54] J. Mercier, *Polymer Engineering and Science*. **1990**, 30, 270.
- [55] A. C.-Y. Wong, W. W. M. Leung, *Journal of Vinyl and Additive Technology* **1997**, 3, 64.
- [56] H. Ha, S. C. Kim, K. Ha, *Macromolecular Research*. **2010**, 18, 660.
- [57] S. Bose, A. R. Bhattacharyya, P. V. Kodgire, A. Misra, *Polymer* **2007**, 48, 356.
- [58] R. N. Jana, C. Im, H. Bhunia, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2009**, 22, 531.
- [59] F.-C. Chiu, G.-F. Kao, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2012**, 43, 208.
- [60] T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, W.-D. Zhang, *Macromolecules* **2004**, 37, 7214.
- [61] G.-X. Chen, H.-S. Kim, B. H. Park, J.-S. Yoon, *Polymer* **2006**, 47, 4760.
- [62] U. A. Handge, K. Hedicke-Höchstötter, V. Altstädt, *Polymer* **2010**, 51, 2690.
- [63] E. Devaux, S. Bourbigot, A. E. Achari, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, 2416.
- [64] T. Ishisue, M. Okamoto, K. Tashiro, *Polymer* **2010**, 51, 5585.
- [65] S. Venkataramani, S. H. Lee, M. G. Park, S. C. Kim, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2008**, 46, 65.
- [66] X. Liu, Q. Wu, *Polymer* **2002**, 43, 1933.
- [67] T.D. Fornes, D.L. Hunter, D.R. Paul, *Polymer* **2004**, 45, 2321.
- [68] A. Zapata-Espinosa, F. J. Medellín-Rodríguez, N. Stribeck, A. Almendarez-Camarillo, S. Vega-Díaz, B. S. Hsiao, B. Chu, *Macromolecules* **2005**, 38, 4246.
- [69] V. Miri, S. Elkoun, F. Peurton, C. Vanmansart, J.-M. Lefebvre, P. Krawczak, R. Seguela, *Macromolecules* **2008**, 41, 9234.
- [70] G. Gurato, D. Gaidano, R. Zannetti, *Makromolekulare Chemie - Macromolecular Chemistry and Physics* **1978**, 179, 231.
- [71] Y. Khanna, *Macromolecules* **1993**, 26, 3639.
- [72] J. T. Muellerleile, J. J. Freeman, J. C. Middleton, *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69, 1675.
- [73] J. Kurian, R. Nugent, *Nylon Containing Nucleation Additives. EP 0736063 (B1)* **1999**.
- [74] P. Piesold, *Kunststoffe* **1992**, 82, 988.

-
- [75] I. Mudra, G. Balázs, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1998**, 52, 355.
- [76] P. N. Richardson, *Polyamide Nucleated with Zinc Phenyl Phosphinate or Zinc Phenyl Phosphonate*. US 4200707 (A) **1980**.
- [77] H.-H. Wang, W.-L. Chen, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1989**, 27, 1359.
- [78] H. Frensch, B.-J. Jungnickel, *Colloid and Polymer Science* **1989**, 267, 16.
- [79] F. Richter, *Dissertation: Supramolecular Polymer Additives to Improve the Crystallization Behavior and Optical Properties of Polybutylene Terephthalate and Polyamides*, Bayreuth **2012**.
- [80] C. Ouyang, W. Xue, D. Zhang, Q. Gao, X. Li, K. Zheng, *Polymer Engineering and Science*. **2015**, 55, 2011.
- [81] W. Du, W. Chen, *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng* **1991**, 7, 28.
- [82] T. Brink, C. K. Sham, J. L. Cohen, *Process For the Production of Polyamide Moulded Parts With Improved Crystallisation Behaviour*. WO 9824846 (A1) **1998**.
- [83] C. Lu, T. Chen, X. Zhao, X. Ren, X. Cai, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, 45, 1976.
- [84] A. Grefenstein, *Reaktive Extrusion und Aufbereitung: Maschinentechnik und Verfahren*, Hanser Verlag, München **1996**.
- [85] M. Xanthos (Ed.), *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, Hanser Verlag, München **1992**.
- [86] M. Buccella, A. Dorigato, E. Pasqualini, M. Caldara, L. Fambri, *Polymer Engineering and Science*. **2014**, 54, 158.
- [87] Z. Qian, X. Chen, J. Xu, B. Guo, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94, 2347.
- [88] M. Buccella, A. Dorigato, M. Caldara, E. Pasqualini, L. Fambri, *Journal of Polymer Research* **2013**, 20, 1.
- [89] C. Lu, R. Ye, Y. Yang, Ren X., X. Cai, *Journal of Macromolecular Science, Part B* **2010**, 50, 350.
- [90] X. Ding, J. Rong, R. Xu, D. Yu, Z. Yang, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91, 68.
- [91] S. Al-Malaika (Ed.), *Reactive Modifiers for Polymers*, Blackie Academic & Professional, London **1997**.
- [92] F. Awaja, F. Daver, E. Kosior, F. Cser, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2004**, 78, 865.
- [93] S. M. Aharoni, *Polymer Bulletin* **1983**, 10, 210.
- [94] T. Hiroshi, S. Kazuaki, *Nucleus Effect Inhibitor, Crystalline Resin Composition and Method for Controlling Crystallization of Crystalline Resin Composition*. JP 2005036130 (A) **2005**.

-
- [95] R. Pfaendner, H. Herbst, K. Hoffmann, *Increase in Molecular Weight of Polycondensates*. WO 9535343 (A1) **1995**.
- [96] T. Largman, S. M. Aharoni, *Process for Increasing the Relative Viscosity of Polycaprolactam with Phosphite Compound*. US 4433116 (A) **1984**.
- [97] C. Plachetta, Betz, W., Weiss, Dr. H.-P., *Polyamid-Formmassen mit verbesserter Transluzenz*. EP0347780 (B1) **1993**.
- [98] S. Silva, M. L. Dias, C. Azuma, *Journal of Polymer Engineering* **2001**, 21, 543.
- [99] F. P. LaMantia, D. Curto, R. Scaffaro, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, 1899.
- [100] Goodyear Tire and Rubber Company, *Polyester Composition*. GB 1211480 **1970**.
- [101] H. Kiesel, G. Pfahler, *Polyphenylenetherformmasse*. EP 0407926 (A1) **1991**.
- [102] X. Meng, G. Shi, W. Chen, C. Wu, Z. Xin, T. Han, Y. Shi, *Polymer Degradation and Stability*. **2015**, 120, 283.
- [103] J. A. Cicero, J. R. Dorgan, S. F. Dec, D. M. Knauss, *Polymer Degradation and Stability*. **2002**, 78, 95.
- [104] B. H. Bimestre, C. Saron, *Materials Research* **2012**, 15, 467.
- [105] B. Jacques, J. Devaux, R. Legras, E. Nield, *Polymer* **1996**, 37, 1189.
- [106] M. Buccella, A. Dorigato, E. Pasqualini, M. Caldara, L. Fambri, *Journal of Polymer Research* **2012**, 19, 1.
- [107] P. Dunn, G. F. Sansom, *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, 13, 1657.
- [108] A. Siegmann, Z. Baraam, *International Journal of Polymeric Materials* **1980**, 8, 243.
- [109] A. Siegmann, Z. Baraam, *Makromolekulare Chemie - Rapid Communications*. **1980**, 1, 113.
- [110] A. Siegmann, Z. Baraam, *Polymer Engineering and Science*. **1981**, 21, 223.
- [111] D. S. Kelkar, N. V. Bhat, *Journal of Applied Polymer Science* **1991**, 43, 191.
- [112] S. Liu, C. Zhang, Y. Liu, Y. Zhao, Y. Xu, Y. Ozaki, J. Wu, *Journal of Molecular Structure* **2012**, 1021, 63.
- [113] L.-C. Chao, E.-P. Chang, *Journal of Applied Polymer Science* **1981**, 26, 603.
- [114] A. Frasci, E. Martusce, V. Vittoria, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters* **1971**, 9, 561.
- [115] A. Ciferri, *Verfahren zum Verändern von physikalisch-mechanischen Eigenschaften von polymeren Materialien, die Polar-Gruppen enthalten*. DE 2229803 (A1) **1972**.
- [116] C. Votteler, V. Hoffmann, G. Trafara, *Makromolekulare Chemie - Macromolecular Chemistry and Physics* **1984**, 185, 1953.
- [117] B. Valenti, E. Bianchi, A. Tealdi, S. Russo, A. Ciferri, *Macromolecules* **1976**, 9, 117.

-
- [118] F. Candia, A. Tagliatalata, V. Vittoria, *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere* **1973**, 251, 61.
- [119] E. Bianchi, A. Ciferri, A. Tealdi, R. Torre, B. Valenti, *Macromolecules* **1974**, 7, 495.
- [120] H. Kim, P. J. Harget, *Journal of Applied Physics* **1979**, 50, 6072.
- [121] S. Zhang, X. Huang, M. Zhang, J. Zhao, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2007**, 20, 93.
- [122] D. Acierno, F. P. LaMantia, G. Titomanlio, A. Ciferri, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1980**, 18, 739.
- [123] A. V. Shenoy, D. R. Saini, V. M. Nadkarni, *Journal of Materials Science* **1983**, 18, 2149.
- [124] D. Acierno, F. P. LaMantia, G. Polizzotti, A. Ciferri, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1979**, 17, 1903.
- [125] M. F. Roberts, S. A. Jenekhe, *Chemistry of Materials* **1990**, 2, 224.
- [126] M. F. Roberts, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **1991**, 24, 3142.
- [127] A. Eichfelder, F. J. Brand, C. Krausche, L. Szarvas, *Beschichtungsmassen, Enthaltend Leitfähige Füllstoffe / Coating Compositions Containing Conductive Fillers. WO 2014198539 (A1)* **2014**.
- [128] F. G. Schmidt, F.-M. Petrat, A. Pawlik, H. Häger, B. Weyershausen, *Polymerzusammensetzung aus Polymeren und Ionischen Flüssigkeiten. WO 2004005391 (A1)* **2004**.
- [129] Y. Xu, *Phosphinate Ionic Liquid Compositon and Methods of Use. WO 2014120488 (A1)* **2014**.
- [130] S. K. Chaurasia, R. K. Singh, S. Chandra, *CrystEngComm* **2013**, 15, 6022.
- [131] S. K. Chaurasia, R. K. Singh, S. Chandra, *Solid State Ionics* **2011**, 183, 32.
- [132] J. Dou, Z. Liu, *Polymer International* **2013**, 62, 1698.
- [133] M. Yousfi, S. Livi, J. Duchet-Rumeau, *Chemical Engineering Journal* **2014**, 255, 513.
- [134] Y. Bai, G. Wu, Q. Zhang, C. Zhang, J. Gu, Y. Sun, *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, 132, 42137.
- [135] Y. Tian, H. Qin, X. Yang, C. Chi, S. Liu, *Materials Letters* **2016**, 180, 200.
- [136] M. Eder, A. Włochowicz, *Journal of Thermal Analysis*. **1989**, 35, 751.
- [137] W. P. Lin, Y. Gowayed, S. Kotha, *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 67, 371.
- [138] W. P. Lin, Y. Gowayed, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 74, 2386.
- [139] T. Tsuruhara, A. Hayashi, H. Takeuchi, *Colored Thermoplastic Resin Composition and Related Arts Thereof. WO 0026302 (A1)* **2000**.
- [140] K. Sukata, H. Takeuchi, M. Shimada, Y. Agari, *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, 101, 3270.

-
- [141] A. Hayashi, T. Tsuruhara, *Nigrosine Compounds and its Relating Techniques*. JP 2001011055 (A) **2001**.
- [142] T. Toru, H. Akihiko, *Crystalline resin composition*. JP 2001207063 (A) **2001**.
- [143] T. Toru, H. Akihiko, *Crystalline resin composition*. JP 2001214068 (A) **2001**.
- [144] H. Takeuchi, K. Sukata, *Nucleation Effect Inhibitor, Crystalline Resin Composition and Methode of Controlling Crystallization of Crystalline Resin Composition*. US 20050234159 (A1) **2005**.
- [145] H. Takeuchi, K. Sukata, *Nucleus Effect Inhibitor, Crystalline Resine Composition and Method for Controlling Crystallization of Crystalline Resin Composition*. JP 2005036130 (A) **2005**.
- [146] K. Masahito, S. Koichi, G. Kazuo, N. Toru, Y. Yoshio, Y. Shigehito, *Polymer Composite, Method and Polymer Composition*. US 5371122 (A) **1994**.
- [147] K. Yu, Z. Du, H. Li, C. Zhang, *Polymer Engineering and Science*. **2010**, 50, 396.
- [148] S. C. Tjong, R. K. Y. Li, X. Xie, *Polymer Journal*. **2000**, 32, 907.
- [149] S. Pisharath, S.-C. Wong, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, 41, 549.
- [150] J. H. Lee, S.-G. Lee, K.-Y. Choi, J. Liu, *Polymer Journal*. **1998**, 30, 531.
- [151] R.L. Clark Jr, R.G. Kander, S. Srinivas, *Polymer* **1998**, 39, 507.
- [152] C. Hao, Y. Zhao, D. Wang, G. Lai, *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 123, 375.
- [153] D. Joachimi, R. Ulrich, *Polyamid-Formmassen*. DE 10324324 (A1) **2004**.
- [154] K. S. Rahimi, J. U. Otaigbe, *Polymer* **2016**, 107, 316.
- [155] H. Berneth, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Azine Dyes* **2008**.
- [156] M. L. Dias, C. R. Nascimento, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2002**, 69, 551.
- [157] H. M. Laun, *Rheologica Acta* **1979**, 18, 478.
- [158] D. Acierno, E. Bianchi, A. Ciferri, C. de Cindio, C. Magliares, L. Nicolais, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1976**, 54, 259.
- [159] M. I. Kohan (Ed.), *Nylon Plastics Handbook*, Hanser Verlag, München **1995**.
- [160] I. Manas-Zloczower (Ed.), *Mixing and Compounding of Polymers: Theory and Practice*, Hanser Verlag, München **2012**.
- [161] J. M. Dealy, R. G. Larson, *Structure and Rheology of Molten Polymers: From Structure to Flow Behavior and Back Again*, Hanser Verlag, München **2014**.
- [162] L. Incarnato, P. Scarfato, L. Di Maio, D. Acierno, *Polymer* **2000**, 41, 6825.
- [163] Y. Z. Xu, W. X. Sun, W. H. Li, X. B. Hu, H. B. Zhou, S. F. Weng, F. Zhang, X. X. Zhang, J. G. Wu, D. F. Xu, G. X. Xu, *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 77, 2685.
- [164] F. Hofmeister, *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **1888**, 24, 247.

-
- [165] F. P. LaMantia, G. Titomanlio, D. Acierno, *Rheologica Acta* **1980**, 19, 88.
- [166] S. P. Kim, S. C. Kim, *Polymer Engineering and Science*. **1991**, 31, 110.
- [167] G. Hinrichsen, F. Lux, *Polymer Bulletin* **1990**, 24, 79.
- [168] Q. Guo (Ed.), *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*, John Wiley & Sons, Inc, Weinheim **2016**.
- [169] J. D. Hoffman, J. J. Weeks, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* **1962**, 66A, 13.
- [170] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca **1953**.
- [171] W. Weng, G. Chen, D. Wu, *Polymer* **2003**, 44, 8119.
- [172] C. Schickh, V. Mathot (Eds.), *Fast Scanning Calorimetry*, Springer-Verlag, Heidelberg **2016**.
- [173] K. Kohlgrüber, M. Bierdel, *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, Hanser-Verlag, München **2007**.
- [174] K. Miyasaka, K. Ishikawa, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1968**, 6, 1317.
- [175] I. Abu-Isa, *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* **1971**, 9, 199.
- [176] K. H. Illers, H. Haberkorn, P. Simák, *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, 158, 285.
- [177] D. W. van Krevelen, R. by, K. T. Nijenhuis (Eds.), *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam **2009**.
- [178] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*, Hanser-Verlag, München **2004**.
- [179] W. Grellmann, V. Altstädt (Eds.), *Kunststoffprüfung*, Hanser-Verlag, München **2011**.
- [180] H. Domininghaus, P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth (Eds.), *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin **2005**.
- [181] J.-R. Pauquet, G. Leslie, N. Berthelon, D. Müller, *Flame-Retardants*. WO 2005118697 (A1) **2005**.

Benjamin Groos

21. April 2017

Culinstr. 37a
22111 Hamburg

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Benjamin Groos

Benjamin Groos

21. April 2017

Culinstr. 37a
22111 Hamburg

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Benjamin Groos

Werdegang

ADRESSE

Culinstr. 37a
22111 Hamburg

GEBOREN

*07. Juli 1988 in Darmstadt

AUSBILDUNG

01/2014	-	01/2017	Fraunhofer LBF , Darmstadt Promotion
09/2011	-	11/2013	Hochschule Darmstadt Master of Engineering in Kunststofftechnik
02/2013	-	11/2013	Kraton Polymers Research B.V. , 1031HL Amsterdam (Niederlande) Master-Thesis: "The Influence of MWCNTs on mechanical properties of a SEBS-Oil-PP-Blend"
10/2008	-	07/2011	Hochschule Darmstadt Bachelor of Engineering in Kunststofftechnik
02/2011	-	07/2011	PolyOne Th. Bergmann GmbH , 76571 Gaggenau Bachelor-Thesis: "Beitrag zur Optimierung der Compoundierung hochgefüllter thermoplastischer Kunststoffe"
08/1999	-	03/2008	Rhein-Gymnasium Sinzig Allgemeine Hochschulreife

Benjamin Groos